(Koninklijke) Akademie van Wetenschappen, (te Amsterdam.) afdeeling natuurkunde

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

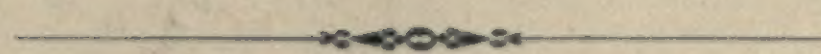
DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 27 Mei 1899 tot 21 April 1900.



DEEL VIII.



AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1900.

INHOUD.

ERRATUM.

Blz. 710 regel 1 v. b. staat: terwijl de damp

lees: de reden daarvan is dat de damp

„ 711 „ 4 v. o. staat: minimum. lees: maximum.

„ 714 Tabel 6 regel 3 staat: — 0.1 lees: 0.1

Plaat behoorende bij de mededeeling van den Heer M. A. VAN MELLE tegenover blz. 684, moet het onderschrift onder de twee laatste curven verwisseld worden onder de voorlaatste moet staan:

XVI. Ademhaling bij dubbelzijdige pneumothorax;

en onder de laatste moet staan:

XVII. Ademhaling bij volkomen afsluiting der luchtwegen.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 Mei 1899.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.

Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren Schoute en Hoogewerff hebben bericht gezonden dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen is een missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 9 Mei 1899 bericht gevende dat de benoeming van den Heer Dr. E F. van de Sande Bakhuyzen tot Gewoon Lid en die van den Heer H. C. Prinsen Geerligs tot Correspondent door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd; en een brief van den Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen, dank zeggende voor zijne benoeming tot Gewoon Lid.

Het nieuwbenoemde lid wordt door de Heeren MARTIN en J. C. KAPTEYN binnengeleid en door den Voorzitter verwelkomd.

Verder is ingekomen:

1°. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 26 April 1899 ter begeleiding van eenige circulaires betreffende het van 28 September tot 4 October e k. te Berlijn te houden 7de internationaal geographisch Congres.

2°. Dankzegging van de Académie impériale des Sciences te St. Petersburg voor de haar toegezonden gelukwensch bij gelegenheid van het 50-jarig bestaan van het Observatoire physique central.

3°. Bericht van overlijden van den Heer MARIANO DE LA BARCENA, directeur van het Observatoire météorologique central te Mexico. Is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

4°. Een circulaire van de „Deutsche chemische Gesellschaft" waarin de Koninklijke Akademie uitgenoodigd wordt haar medewerking te willen verleenen ter vaststelling van de atoomgewichten. De Voorzitter benoemt een Commissie, bestaande uit de Heeren VAN BEMMELEN, BAKHUIS ROOZEBOOM en HOOGEWERFF om daarover te adviseeren.

5°. Een schrijven van Dr. ABEL MARIA DA GAMA E SILVA te Rio de Janeiro, vergezeld van een verzegelden brief (pli cacheté), inhoudende een studie betreffende de luchtscheepvaart, welken brief hij aan de Akademie ter bewaring toevertrouwt. De Voorzitter meent dat tegen aanvaarding van deze opdracht geen bezwaar bestaat, al is het toezenden van dergelijke „plis cachetés" aan onze Akademie ook ongewoon.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN brengt, ook namens den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM het volgende verslag uit over eene verhandeling van Dr. J. LORIÉ getiteld: *„Onze brakke, ijzerhoudende en alkalische bodemwateren."*

In deze kleine verhandeling heeft de Heer LORIÉ zich beijverd, om de analysen bijeen te zamelen van diepere bodemwateren in ons Alluvium, welke ten deele in verschillende werken gepubliceerd, ten deele nog niet gepubliceerd zijn. Hij onderscheidt dezelve in brakke, alkalische en ijzerhoudende wateren, en brengt hunne samenstelling

in verband met de diepte, waarop zij opwellen, en de aardlagen waardoor zij zijn heengedrongen.

Uitgaande van het beginsel, dat het Chloorgehalte door die aardlagen niet gewijzigd wordt, herkent hij in de brakke wateren mengsels van zee- en rivierwateren en berekent de hoegrootheden dier vermenging. Ook gaat hij na welke veranderingen daarbij door de chemische inwerkingen der aardlagen in het gehalte aan kalk, magnesia en kali moeten voortgebracht zijn. Van beiden, de vermenging en de wijziging, geeft hij voor enkele wateren graphische voorstellingen. De grilligheid van het beloop der grensvlakken van de zoet- en zoutwaterstroomen stelt hij in het licht. Ten slotte wijst hij op eenige oorzaken van de wijzigingen in samenstelling door de aardlagen voortgebracht.

Aangezien deze tezamenstelling van gegevens, die tot nog toe zeer verspreid en moeielijk te raadplegen waren, ons zeer nuttig schijnt, om de kennis van onzen bodem te vermeerderen, en aangezien reeds enkele niet onbelangrijke uitkomsten daaruit afgeleid zijn, zoo stellen wij U voor het stuk van Dr. Lorié in de Werken der Akademie op te nemen, als N⁰. 26 der Mededeelingen omtrent de Geologie van Nederland.

J. M. VAN BEMMELEN.
H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

De conclusie van het verslag wordt goedgekeurd.

Sterrenkunde. — Alvorens tot de rondvraag over te gaan vestigt de Voorzitter er de aandacht der Vergadering op, dat in 1901 een totale zoneclips zal plaats vinden, die én door haar langen duur én doordat zij in onze O. I. bezittingen zal kunnen worden waargenomen, het wenschelijk maakt dat ook door Nederlandsche geleerden waarnemingen zullen worden gedaan.

Hij benoemt een Commissie bestaande uit de astronomische Leden der Akademie de Heeren J. A. C. Oudemans, J. C. Kapteyn, E. F. van de Sande Bakhuyzen en hemzelven, benevens den Heer W. H. Julius om over de regeling te beraadslagen, met recht om ook geleerden buiten de Akademie te kunnen assumeeren, in de eerste plaats Prof. Nyland te Utrecht, die reeds met succes ter voorbereiding is werkzaam geweest.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N° 49 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, Dr. L. H. SIERTSEMA: *„Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in zuurstof bij verschillende drukkingen."*

De uitkomsten van mijne metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in eenige gassen, verricht bij een druk van ongeveer 100 atm., waren in vrij goede overeenstemming met die van KUNDT en RÖNTGEN [1]). Wil men ze vergelijken met die van H. BECQUEREL, die bij een druk van 1 atm. heeft waargenomen, dan moet men gebruik maken van eene onderstelling over het verband van de draaiingsconstanten bij 100 en bij 1 atm. De eenvoudigste onderstelling, die ook reeds in de aangehaalde verhandeling is aangenomen, is deze, dat de draaiing evenredig is met de dichtheid van het gas [2]). Echter vindt men dan verschillen tusschen de uitkomsten van BECQUEREL en de mijne, welke bij zuurstof ruim 10% en bij andere gassen nog veel meer bedragen. Deze verschillen zouden kunnen doen twijfelen aan de geldigheid der genoemde onderstelling [3]), en ik vond hierin aanleiding om eenige metingen te verrichten van de draaiingsconstanten in zuurstof bij verschillende drukkingen, om daardoor de evenredigheid van draaiing en dichtheid op de proef te stellen.

Tot nu toe werden de drukkingen afgelezen aan een metaalmanometer, waarvan de correcties tevoren bepaald waren [4]). Teneinde ook vooral bij lagere drukkingen eene voldoende nauwkeurigheid te verkrijgen, werd nu de druk gemeten met den waterstofmanometer, gebruikt door VERSCHAFFELT bij diens onderzoek over de isothermen van mengsels van CO_2 en H [5]). Deze manometer was op dezelfde wijze ingericht als bij zijne vergelijkingen met den open standaardmanometer [6]). De daar bedoelde roodkoperen verbindingsbuis eindigde nu aan mijn toestel. De Heer HARTMAN had de welwillendheid de aflezingen van den manometer op zich te nemen.

De galvanometer van D'ARSONVAL [7]) is opgehangen in een trillingsvrij statief volgens JULIUS [8]), waardoor grootere nauwkeurigheid bij

[1]) Arch. Néerl. (2) 2, p. 378 (1899), Comm. Phys. Lab. Suppl. 1.
[2]) l. c. pag. 328.
[3]) l. c. pag. 379.
[4]) l. c. pag. 300.
[5]) Diss. Leiden 1899, p. 15. Commun. Phys. Lab. nos 45 en 47.
[6]) Diss. pag. 17.
[7]) Arch. Néerl. pag. 305.
[8]) Wied. Ann. 56, p. 151 (1895).

de aflezingen kon worden bereikt. Overigens was alles geheel op de vroegere wijze ingericht.

De waarnemingen zijn verricht met zuurstof uit den handel, en strekken zich uit over vier drukkingen, bij elke waarvan drie of twee reeksen instellingen zijn gedaan, in dezelfde volgorde als vroeger[1]). De berekening[2]) levert daarop voor elke reeks een getal dat evenredig is aan de verhouding van de draaiingsconstante ω en de dichtheid d, welke ontleend is aan waarnemingen van AMAGAT[3]). Deze getallen zijn de volgende:

druk in atm.	$\frac{\omega}{d} \times$ const.	gemiddelden
97.38	1565	
96.68	1560	1559
96.13	1553	
73.04	1571	
72.82	1548	1555
72.50	1545	
49.33	1555	1556
49.15	1557	
38.47	1546	
38.44	1545	1550
38.12	1558	

Alle metingen zijn gedaan bij eene golflengte van 0.608 μ.

Daar de gemiddelden met elkaar overeenkomen behoudens verschillen die binnen de waarnemingsfouten liggen[4]), vinden we de gemaakte onderstelling bevestigd van 100 tot 38 atm. Indien bij 1 atm. afwijkingen van 10°/₀ zouden optreden, zou men kunnen

---

[1]) l. c. pag. 320.

[2]) l. c. pag. 325—330.

[3]) Ann. de Ch. et de Ph. (5) 19 p. 375 (1880).

[4]) l. c. pag. 371.

verwachten, dat deze bij 38 atm. althans reeds merkbaar zouden zijn. Nu dit niet het geval is, zullen wij de oorzaak van het verschil tusschen de uitkomsten van BECQUEREL en de mijne elders moeten zoeken.

Bij N_2O en bij CO_2 zijn de bedoelde verschillen [1]) veel grooter, en het zou kunnen zijn dat bij deze gassen, die meer dan zuurstof van een ideaal gas afwijken, afwijkingen van de bedoelde evenredigheid merkbaar zouden zijn. Ik ben daarom voornemens ook bij een dezer gassen deze zelfde metingen te doen.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt eene mededeeling aan namens Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS: *„Over het stelsel: water, phenol, aceton.*

In het algemeen kan men zich voor het optreden (verdwijnen) van plooipunten op het ζ-vlak (onder ζ-vlak, zonder meer, wordt zoowel hier als in het volgende dat *blad* van het ζ-vlak bedoeld, dat betrekking heeft op den vloeistoftoestand) twee gevallen voorstellen nl.

1e. het plooipunt verschijnt aan den rand van het ζ-vlak.

2e. het plooipunt verschijnt niet aan den rand maar op het ζ-vlak zelf.

Van het 1e geval heeft de Heer SCHREINEMAKERS experimenteel vroeger verschillende voorbeelden gevonden, zooals b. v. in de reeds medegedeelde evenwichten: water, barnsteenzuurnitril met keukenzout of aethylalkohol en verder in de stelsels: water, phenol met keukenzout of anilin of aethylalkohol.

Wat het 2e geval betreft, nl. het optreden of verdwijnen van een plooipunt niet aan den *rand* maar op het blad zelf van het ζ-vlak, dit kan nog op verschillende wijzen plaatsvinden.

Dit gebeurt o. a. als een plooi zich in twee plooien splitst, zoodat zulks eveneens het geval is met de connodale lijn, die de evenwichten der beide vloeistofphasen aangeeft. Volgens de onderzoekingen van den Heer SCHREINEMAKERS komt dit geval hoogst waarschijnlijk in het systeem: water – alkohol – barnsteenzuurnitril voor en wel bij ± 4°.

Er is echter nog een ander geval, dat de Heer SCHREINEMAKERS

---

[1]) l. c. pag. 379.

thans ook experimenteel heeft gevonden. Denken wij ons dat bij zekere T het ζ-vlak in ieder punt naar beneden convex-convex is. Bij verandering der temperatuur kan nu in een bepaald punt van het ζ-vlak een plooipunt optreden, dat zich bij verdere T verandering tot eene plooi ontwikkelt, zoodat er connodale lijnen met 2 plooipunten ontstaan. Men krijgt dan het geval, dat bij die T de drie komponenten twee aan twee genomen volkomen mengbaar zijn, maar dat er ternaire mengsels zijn, waarvoor dit niet het geval is.

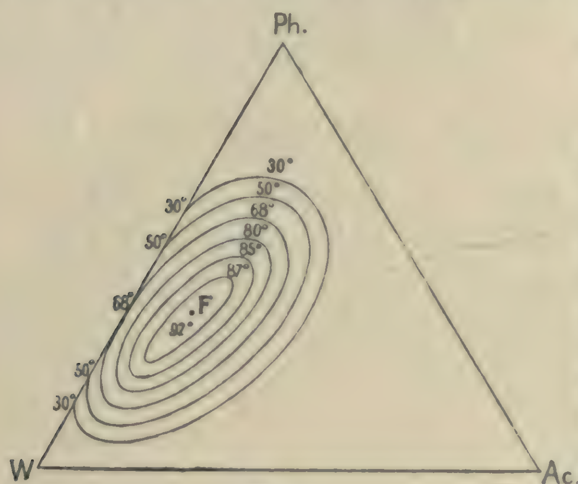


Fig. I

Dit geval heeft de Heer SCHREINEMAKERS thans in het systeem water (W), phenol (Ph) en aceton (Ac) gevonden, waarvan in fig. 1 enkele connodale lijnen nl. voor 30°, 50°, 68°, 80°, 85° en 87° schematisch zijn aangegeven. De juiste ligging kan met behulp van de volgende tabellen worden gevonden.

Samenstellingen der oplossingen van de connodale lijn bij 30°.

% W	92	92.3	91	88.4	81	70.9	62.1	51.6	39.8	28.9	21.8
% Ac	0	1.7	4	7.6	15	23.1	28.9	34.9	40.2	43.1	40.2
% Ph	8	6	5	4	4	6	9	13.5	20	28	38
% W	18.4	17.2	17.9	19.1	21.1	22.6	25.2	27.1	28.7	30	31
% Ac	34.1	25.8	81.1	12.9	9.9	7.4	4.6	2.3	1.3	0.5	0
% Ph	47.5	57	64	68	69	70	70.2	70.6	70	69.5	69

Samenstellingen der oplossingen van de connodale lijn bij 50°.

% W	89	90.3	90	87.5	83.8	69.4	60	49.3	37.8	23.3
% Ac	0	1.7	4	7.5	10.7	22.6	28	33.2	38.2	34.7
% Ph	11	8	6	5	5.5	8	12	17.5	24	42
% W	20.9	22.7	24.6	26.4	29.1	32.2	34.4	36.3	38	
% Ac	21.1	15.3	11.4	8.6	5.4	2.8	1.6	0.7	0	
% Ph	58	62	64	65	65.5	65	64	63	62	

Samenstellingen der oplossingen van de connodale lijn bij 80°.

% W	66	50.1	45	39.6	34.6	31	28.6	26.9	26.4
% Ac	0	0.9	2	3.4	6.4	10	13.4	18.1	26.6
% Ph	34	49	53	57	59	59	58	55	47
% W	33.9	46	56.6	66.5	77.6	84.7	87.6	86.4	66
% Ac	34.1	31	26.4	21.5	14.4	7.3	3.9	1.6	0
% Ph	32	23	17	12	8	8	8.5	12	34

Samenstellingen der oplossingen van de connodale lijn bij 80°.

% W	83.3	82.9	74.7	61.8	52.5	40.6	32.2	33.4	35.4
% Ac	3.7	7.1	13.8	20.2	24.5	27.4	21.8	15.6	11.6
% Ph	13	10	11.5	18	23	32	46	51	53
% W	40.5	49.7	62.7						
% Ac	7.5	4.3	2.8						
% Ph	52	46	34.5						

Samenstellingen der oplossingen van de connodale lijn bij 85°.

% W	80.1	71.7	58.4	49.1	37.2	39.2	44.3	58.9
% Ac	9.9	13.3	19.1	22.9	17.3	12.8	8.2	5.1
% Ph	13	15	22.5	28	45.5	48	47.5	36

Samenstellingen der oplossingen van de connodale lijn bij 87°.

% W	78.3	70.1	56.5	44.3	41.5	46.4	64.5
% Ac	6.7	12.9	18.5	20.7	13.5	8.6	5.5
% Ph	15	17	25	35	45	45	30

De vorige tabellen zijn verkregen door interpolatie. Er werden nl. wisselende hoeveelheden phenol in water-acetonmengsels gebracht van de samenstelling: 1.83 %, 4.24 %, 7.94 %, 15.6 %, 24.6 %, 31.8 %, 40.4 %, 50.2 %, 59.9 % en 64.9 % aceton en de temperatuur bepaald, waarbij de twee vloeistofphasen, die zich vormden, in een enkele overging.

Beschouwen wij thans de verschillende connodale lijnen van fig. 1; beneden 65° eindigen zij in twee punten op de zijde W-Ph des

driehoeks; deze beide eindpunten stellen de twee binaire oplossingen voor, die met elkaar in evenwicht kunnen zijn; de ligging der geconjugeerde punten op de connodale lijn zelf is nog onbekend; bij 68° raakt de connodale lijn de zijde W–Ph in een punt, waar de beide vloeistofphasen van het binaire stelsel W-Ph identisch worden; bij hoogere T, zooals voor 80°, 85° en 87° is geteekend, liggen de connodale lijnen geheel binnen den driehoek en trekken zich bij T verhooging samen om eindelijk bij ± 92° in punt F te verdwijnen. Bij benadering heeft punt F eene samenstelling van:

59 °/₀ Water, 12 °/₀ Aceton en 29 °/₀ Phenol.

Boven 92° is nu het ζ-vlak in elk punt naar beneden convex-convex; bij afkoeling ontstaat bij deze T dus in punt F een dubbel plooipunt, dat zich bij verdere T verlaging tot eene plooi met twee plooipunten ontwikkelt, waarvan het eene zich naar de zijde W–Ph beweegt en hier bij 68° verdwijnt, in het punt waar de connodale lijn van 68° de zijde W–Ph raakt, zoodat bij nog lagere T er nog slechts één plooipunt overblijft. Een nader onderzoek zal moeten uitmaken of het mogelijk is den loop der plooipuntslijn eenigszins te leeren kennen.

Experimenteel heeft de Heer SCHREINEMAKERS dus aangetoond dat op het ζ-vlak connodale lijnen kunnen optreden met 2 of 1 of geen plooipunt.

Het eerste voorbeeld met twee plooipunten is in het vorige medegedeeld; de reeds vroeger medegedeelde onderzoekingen hadden betrekking op connodale lijnen met één en zonder plooipunt.

Deze mededeeling geeft den Heer KORTEWEG aanleiding een opmerking te maken over de figuren, welke den loop der connodale lijnen bij deze mengsels voorstellen.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt een opstel aan van den Heer A. F. HOLLEMAN: *„Nitratie van benzoëzuur en van zijne methyl- en aethylesters."*

Voor eenigen tijd (Recueil 17. 335) beschreef ik eene methode om in mengsels van de drie isomere menonitrobenzoëzuren deze quantitatief te bepalen. Deze methode werd nog vereenvoudigd en verbeterd zoodat de resultaten er mede verkregen thans eene nauwkeurigheid

bereiken van ca. 1°/₀; hierdoor werd een antwoord verkregen op de volgende vragen:

1°. In welke mate is de verhouding waarin de zuren bij nitratie van benzoëzuur ontstaan afhankelijk van de temperatuur waarbij deze plaats heeft?

2°. Hoe gedragen zich in dit opzicht de methyl- en aethylesters van benzoëzuur?

Zijn deze twee vragen beantwoord dan is daardoor tevens gevonden:

3°. Hoe zich deze verhouding wijzigt bij vervanging van de waterstof der carboxylgroep door methyl en aethyl.

Dit blijkt uit onderstaande tabel:

Nitratie bij		— 30°	0°	+ 30°
Benzoëzuur	o	14.4	18.5	22.3
	m	85.0	80.2	76.5
	p	0.6	1.3	1.2
Benzoëzure methylester	o	23.6		25.7
	m	74.4		69.8
	p	2.0		4.5
		—40°		
Benzoëzure aethylester	o	25.5	28.3	27.7
	m	73.2	68.4	66.4
	p	1.3	3.3	5.9

Men ziet hieruit dat het karakter van het nitratieproces — overwegende vorming van m-zuur — bij een temperatuurinterval van 60° en bij de substitutie aan de carboxylgroep behouden blijft, maar dat de hoeveelheid nevenproducten, zoowel door stijging der temperatuur als door deze substitutie, aanzienlijk toeneemt.

De details van dit onderzoek worden binnen kort in het Recueil gepubliceerd.

Groningen, Mei 1899.

Sterrenkunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt, namens den Heer H. J. ZWIERS, een opstel aan: *„Het Sirius-stelsel naar de nieuwste waarnemingen"*.

In N⁰. 3336 der *Astron. Nachr.* heb ik als voorbeeld voor de toepassing mijner nieuwe methode ter berekening van dubbelsterbanen het elementensysteem van den Sirius-begeleider afgeleid, en gevonden:

Elementen I.

$$T = 1893.759$$

$$\mu = -7^\circ.04486 \text{ (Periode} = 51.101 \text{ jaar)}$$

$$e = 0.6131$$

$$i = 44^\circ\, 36'.0$$

$$\Omega = 37 \quad 3.6 \text{ (1900.0)}$$

$$\lambda = \pi - \Omega = 223 \quad 36.6$$

$$a = 7''.77$$

De waarnemingen, waarop deze baan berustte, strekten zich uit van 1862 tot het voorjaar van 1890, toen de begeleider voor het laatst op Lick-Observatory door BURNHAM gezien werd. Ongeveer 6 jaar lang verdween zij daarop in de stralen der hoofdster, tot in het laatst van 1896 weer metingen op Mt. Hamilton gelukten. Daar op bovenstaande baanelementen, voorloopig in verband met den door prof. AUWERS gevonden afstand van de hoofdster tot het zwaartepunt van het stelsel, een berekening gebaseerd was van de reductie's der absolute Sirius-plaatsen op dit zwaartepunt ten dienste van de Leidsche meridiaanwaarnemingen, heb ik na de wederverschijning van den component de berekeningen terstond weer opgevat. Voor de berekening der eindwaarden leek het mij echter raadzaam, nog een paar oppositie's af te wachten. Nadat de Heeren KEELER en AITKEN van Lick-Observatory in Februari en Maart van dit jaar zoo voorkomend waren geweest, mij de resultaten hunner metingen in den afgeloopen winter per brief mede te deelen, heb ik de eindvergelijkingen opgesteld [1]). Het bleek, dat de fout mijner ephemeride,

---

[1]) Een in begin van Mei van prof. HUSSEY ontvangen waarneming kwam te laat om nog in de berekening te worden opgenomen.

die in den winter van 1896—97 ruim 4° bedroeg, en den volgenden winter tot ruim 2° was afgenomen, in de laatste oppositie tot 0° was gereduceerd [1]). Een totaal van 16 bruikbare metingen na den periastrum-doorgang leek mij voldoende om een poging te wagen tot verbetering der baanelementen van dit interessante stelsel.

Daar het bestek niet toelaat, de afzonderlijke metingen alle hier aan te voeren, moet ik, wat betreft de waarnemingen tot 1890, verwijzen naar *Astr. Nachr.* 3084—85, waar prof. AUWERS ze in extenso meedeelt. Slechts hier en daar wijken de door mij gebruikte positie's een weinig van de zijne af door het toekennen van eenigszins andere gewichten aan de uitkomsten der afzonderlijke nachten. Evenals AUWERS had ik vroeger een meting van HALL in 1888 moeten ontleenen aan de door prof. BURNHAM in *Monthly Notices* li 6 gegeven samenstelling, zonder de bron ervan te kennen. In het sedert verschenen 2e deel van de *Observations of double Stars, made at the U. S. Naval Observatory by* ASAPH HALL, vind ik opgegeven: 1888.248 $p = 23°27$; $s = 5''777$, met opmerkingen als *faint*, *very faint*, *extremely faint* bij de afzonderlijke nachten. Daar de positiehoek echter op geen manier in overeenstemming te brengen is met de omliggende metingen, heb ik ook nu deze meting uitgesloten. Verder geeft HALL enkele jaargemiddelden een weinig afwijkend van zijn vroegere opgaven in *M. N.*, *A. N.* en *A. J.* op; ik heb zijn laatste opgaven als de beste beschouwd, en de vroegere gegevens daarnaar gewijzigd.

De afzonderlijke metingen na den periastrumdoorgang alle mee te deelen zou te veel plaats innemen; ik beperk me daarom tot de volgende opgaaf van de middentallen voor iederen waarnemer [2]). De waargenomen positiehoeken zijn alle reeds door aanbrenging van de praecessie-correctie gereduceerd op den meridiaan van 1900.0.

---

[1]) Ter vergelijking diene, dat de baan van prof. AUWERS de volgende afwijkingen (*Waarn. — Berek.*) overlaat: + 15°.24; + 13°.87; + 11°.53. Deze zijn wel grooter, maar duiden aan, dat de aangenomen omloopstijd dichter bij de waarheid is dan de mijne.

[2]) Gewoonlijk vereenigt men alle waarnemingen van een zelfden waarnemer gedurende een oppositie in één gemiddelde. Bij de relatief groote veranderingen in r is echter in dit deel der baan de hoekbeweging verre van regelmatig en stijgen de 2e verschillen (bij een ephemeride van jaar tot jaar) tot meerdere graden. Ik heb daarom de waarnemingen 5 en 11, 7 en 12, 13 en 15, 14 en 16 niet in gemiddelden durven samentrekken; het tijdsverschil bedraagt bij alle bijna een half jaar.

(*Bij de correctie.* In *M. N.* lviii 6 is nog de volgende meting meegedeeld van LEWIS te Greenwich met den 28-inch: 1898.214, $p = 179°2$, $r = 4''68$ (1 nacht). Deze was over het hoofd gezien, maar had toch gewicht 0 gekregen, daar de afwijking in positiehoek bijna 10° bedraagt, en dus meer is dan 0''5 in boog van een grooten cirkel. (Volgens elementen II: $\Delta p = + 9°93$; $\Delta r = + 0''33$).

N°.	Datum.	Waarnemer.	Waarneming θ	Waarneming r	Aantal nachten	n	Δ1 θ	Δ1 r	Δ2 θ	Δ2 r
1	1896.920	Schaeberle [1]	189°20	3″73	4	3	+4°60	−0″35	−0°27	−0″06
2	97.017	Aitken [2]	187.03	3.84	8 : 5	4	+3.81	−0.27	−0.83	+0.03
3	.206	Hussey [3]	186.62	3.78	1	1	+6.04	−0.39	+1.84	−0.06
4	.216	Brenner [4]	189.07	3.68	2	0	+8.63	−0.49	+4.46	−0.16
5	1897.802	See [5]	173.89	4.63	4	3	+1.19	+0.29	−1.52	+0.67
6	.818	Aitken [6]	174.78	4.03	4 : 3	3	+2.28	−0.32	−0.38	+0.07
7	.828	Boothroyd [7]	173.66	4.95	2	2	+1.29	+0.60	−1.35	+0.99
8	.839	Schaeberle [8]	175.18	3.95	3	2	+2.94	−0.40	+0.34	−0.02
9	.940	Hussey [9]	175.04	4.01	3 : 2	2	+4.07	−0.37	+1.72	+0.02
10	1898.151	Aitken [10]	170.82	4.22	2	2	+2.44	−0.22	+0.63	+0.18
11	.273	See [11]	168.93	4.79	3	2	+2.02	+0.31	+0.52	+0.73
12	.276	Boothroyd [11]	170.74	4.86	3	2	+3.87	+0.38	+2.37	+0.79
13	1898.737	Aitken [10]	161.68	4.22	3	2	+0.14	−0.40	−0.21	+0.04
14	.785	Hussey [10]	162.10	4.18	2	2	+1.10	−0.45	+0.86	−0.02
15	1899.177	Aitken [10]	154.30	4.55	1	1	−2.44	−0.20	−1.76	+0.24
16	.286	Hussey [10]	154.63	4.40	3	2	−0.96	−0.38	−0.04	+0.06

[1]) A. J. 394; gemiddelde naar gewichten. — [2]) A. N. 3465; 1e, 7e en 8e nacht gewicht 2. — [3]) A. J. 427. — [4]) A. N. 3421; uitgesloten wegens onbetrouwbaarheid der methode. — [5]) A. N. 3469; elke nacht gew. 1. — [6]) A. J. 424 en 429; gemiddelde naar gewichten. — [7]) A. N. 3469; beide nachten gelijk gewicht. — [8]) A. J. 420. — [9]) A. J. 427; elke nacht gew. 1. — [10]) In manuscript ontvangen; gemiddelde naar gewichten. — [11]) M. N., lviii 7; alle nachten gewicht 1.

De wijze, waarop de gewichten n zijn afgeleid, zal beneden worden aangegeven; de beide kolommen Δ_1 geven de verschillen met mijn elementen uit A. N. 3336 in den zin *Waarn. — Berek.*

Mijn eerste werk bestond in een nieuw onderzoek naar de persoonlijke fouten der waarnemers. Daar deze vooral in afstand tot aanzienlijke bedragen opklimmen, besloot ik de verbetering der baan uitsluitend op positiehoeken te baseeren. Met uitsluiting van de blijkbaar mislukte metingen werden de verschillen $W—B$ voor elke oppositie gemiddeld, de gemiddelden in teekening gebracht en zoo goed mogelijk door een kromme vereenigd. Daarbij kende ik op het voetspoor van Auwers gewichten toe van den vorm $q = mn$, waarin m afhangt van den kijker en n van het aantal nachten. Ik nam voorloopig :

$m = 2$ voor: Dearborn Obs. (β, HOUGH), Mt. Hamilton (beide refractors), Princeton (23-inch), Virginia Univ., en den 26-inch van Washington.

$m = 1.5$ voor: Cambridge (Mass.), Cincinnati, Glasgow (Mo.), Malta, RUTHERFORD & WAKELY, PERROTIN, BIGOURDAN, $O\Sigma$, RUSSELL en den kleinen refractor te Washington.

$m = 1$ voor alle andere waarnemers aan refractoren van minstens 9, of reflectoren van minstens 20 zoll opening.

Verder werd genomen:

$n = 4$ voor meer dan zes nachten;

$n = 3$ voor 4, 5 of 6 nachten;

$n = 2$ voor 2 of 3 nachten;

$n = 1$ voor 1 nacht.

Σq werd voor elk jaargemiddelde met den (berekenden) afstand r vermenigvuldigd, om door reductie op bogen van een grooten cirkel vergelijkbare gewichten te krijgen, en ten slotte werd aan elk jaargemiddelde $W-B$ toegekend een gewicht $p = \frac{r \Sigma q}{100}$, afgerond tot op tiende deelen. Waarnemingen, die meer dan 0″5 (in boog van een grooten cirkel) afweken, werden steeds uitgesloten.

Door voor elken waarnemer $W-B$ telkens te vergelijken met den overeenkomstigen ordinaat der kromme, werden correctie's afgeleid, wier gemiddelde, met inachtneming van gewichten naar het aantal nachten, de volgende persoonlijke correctie's opleverde:

Waarnemer	$\Delta\delta$	Gew.	Waarnemer.	$\Delta\delta$	Gew.	Waarnemer.	$\Delta\delta$	Gew.
Bigourdan	+0°77	3	Hall	−0°33	2 en 4	Stone	+1°79	3
Bond	−0.09	3	Holden	+1.12	4	Struve	−0.53	3
Burnham	−0.28	4	Hough	+0.24	4	Wilson	+1.10	3
Dunér	+0.16	2	Howe	+0.07	3	Winlock	+0.56	3
Engelmann	−0.45	2	Newcomb	+0.09	2 en 4	Young	−0.15	2 en 4
Foerster	+0.05	2	Peirce	−0.94	3			
Frisby	−0.96	4	Pritchett (C.W.)	−0.71	3			

De meting van STRUVE te Rome krijgt gewicht 2. BURNHAM's meting in 1881.85 aan den 12-inch op Mt. Hamilton is met zijn metingen op Dearborn Obs. vereenigd; evenzoo de metingen van ENGELMANN aan den 7½ en 8-zoller te Leipzig en die van NEWCOMB aan den kleinen en den grooten refractor te Washington. Voor YOUNG en HALL werden de correctie's aan den kleinen refractor

met half gew. vereenigd met die voor den grooten. Waar in de laatste kolom twee gewichten zijn opgegeven, geldt het eerste voor het kleinere instrument.

Waarnemers, wier persoonlijke correctie niet kon worden afgeleid, kregen als regel een gewicht dat 1 kleiner is, dan hun anders naar den aard van het instrument zou toekomen. Een gewicht 3 werd toegekend aan LEAVENWORTH, PERROTIN, PETERS en WATSON; 2 aan CHACORNAC, FUSS, LASSELL, MARTH, H. S. PRITCHETT, RUTHERFORD & WAKELY, SEARLE, UPTON en WINNECKE; de overigen kregen gew. 1.

Na aanbrenging dezer correctie's kon worden overgegaan tot de vorming der definitieve jaargemiddelden *W—B*. De toegekende gewichten waren weer van den vorm *gn*, waarin *n* aangenomen werd als vroeger.

De volgende tabel bevat in de eerste kolom den gemiddelden datum, in de tweede het voorloopig gemiddelde *W—B*, dat voor de constructie der boven besproken foutenkromme gediend heeft, in de derde het definitieve, voor pers. correctie's verbeterde gemiddelde, en de laatste kolom geeft op dezelfde wijze als vroeger $\frac{1}{100} r \Sigma (g\,n)$

Datum.	$\Delta_1 \delta$	$\Delta_2 \delta$	*p*	Datum.	$\Delta_1 \delta$	$\Delta_2 \delta$	*p*
1862.21	+0°57	+0°49	2.1	1878.12	−0°02	+0°12	6.8
1863.22	+0.13	+0.33	1.7	1879.13	−0.16	0.00	6.8
1864.20	−0.74	−0.93	2.8	1880.16	+0.28	+0.38	8.8
1865.21	−0.21	−0.14	2.3	1881.17	+0.18	+0.04	9.0
1866.21	−0.02	+0.10	2.3	1882.21	−0.27	−0.07	10.1
1867.20	+0.23	+0.21	2.8	1883.15	−0.14	−0.32	7.5
1868.19	−0.42	−0.54	3.6	1884.18	−0.46	−0.43	7.2
1869.19	0.00	−0.26	2.2	1885.19	−0.21	−0.15	4.4
1870.17	−0.65	−0.73	3.7	1886.14	−0.32	−0.23	4.0
1871.22	−0.70	−1.12	1.3	1887.19	−1.12	−1.07	2.8
1872.18	−0.03	−0.55	3.0	1888.970	......	−0.16	0.6
1873.22	−0.74	−0.92	1.4	1890.275	......	−1.44	0.3
1874.18	−0.49	−0.47	4.2	1897.004	......	+4.38	1.3
1875.22	−1.14	−0.89	4.7	1897.971	......	+2.43	3.2
1876.14	−0.48	−0.19	4.0	1898.844	......	+0.01	0.9
1877.19	−0.44	−0.22	4.4				

Voor de laatste plaats kon de meting van Hussey in April 1899 niet meer meegenomen worden. De metingen na 1888.0 zijn alle zonder pers. correctie's gemiddeld, daar deze zelfstandig niet waren af te leiden, en het gebruiken der boven gegevene voor β door het gansch andere voorkomen van het stelsel verboden werd.

Om het aantal normaalplaatsen niet onnoodig groot te krijgen, werden van 1862 tot 1880, toen de veranderingen in afstand nog vrij gering, en de hoekbeweging dus tamelijk regelmatig en bovendien zeer klein was, de jaargemiddelden 2 aan 2 naar gewichten in normaalplaatsen vereenigd, behalve het eerste drietal, waarvan slechts ééne plaats gevormd werd. Verder werd ter vereenvoudiging van de volgende rekeningen de waarde van $log \sqrt{p}$ tot op tiende deelen afgerond; deze gewijzigde waarden zijn ter onderscheiding door $log \sqrt{p'}$ aangeduid. Op deze wijze werden de volgende 21 normaalafwijkingen verkregen:

N°.	Datum.	$\Delta\theta$	$l.\sqrt{p'}$	N°.	Datum.	$\Delta\theta$	$l.\sqrt{p'}$	N°.	Datum.	$\Delta\theta$	$l.\sqrt{p'}$
1	1863.31	−0°154	0.4	8	1877.75	−0°014	0.5	15	1886.14	−0°23	0.3
2	1865.71	−0.020	0.3	9	1879.84	+0.217	0.6	16	1887.19	−1.07	0.2
3	1867.76	−0.212	0.4	10	1881.17	+0.04	0.5	17	1888.970	−0.16	9.9
4	1869.80	−0.555	0.4	11	1882.11	−0.07	0.5	18	1890.275	−1.44	9.7
5	1871.89	−0.722	0.3	12	1883.15	−0.32	0.4	19	1897.004	+4.38	0.1
6	1873.94	−0.582	0.4	13	1884.18	−0.43	0.4	20	1897.971	+2.43	0.3
7	1875.64	−0.568	0.5	14	1885.19	−0.15	0.3	21	1898.844	+0.01	0.0

De waarnemingen na den periastrum-doorgang konden, zooals reeds gezegd is, niet op dezelfde wijze behandeld worden als de vroegere, omdat ter afleiding van pers. correctie's in dat deel der baan het materiaal nog verre van voldoende is. Hiermee wil ik echter volstrekt niet zeggen, dat de gevonden correctie's vóór 1888 totaal boven allen twijfel verheven zijn. Wie ooit de vaak zeer netelige kwestie dezer correctie's had na te gaan, zal terstond toegeven, dat in een deel der baan, waar bijv. een tweetal waarnemers overheerschenden invloed heeft, van een volledige eliminatie der pers. fouten geen sprake meer kan zijn, nog afgezien van het feit, dat de toevallige fouten vaak vele malen grooter dan de constante zijn, en daardoor de bepaling der laatste zeer onzeker kan worden. Bovendien is het zeker, dat de pers. fout vaak sterk varieert met den positiehoek zelf, vooral wanneer de laatste, zooals bij Sirius, geleidelijk

van 90° tot 0° afneemt, en de verbindingslijn dus van den horizontalen stand in den verticalen overgaat. Ik durfde echter niet de vrijheid nemen om de heele kwestie eenvoudig met stilzwijgen voorbij te gaan; daarvoor waren de aanwijzingen van systematische verschillen dikwijls te duidelijk.

Wat de laatste 3 normaalplaatsen betreft, zij nog opgemerkt, dat aan den 24-inch refractor van Lowell Observatory hetzelfde gewicht 4 is toegekend als aan den 36-inch van Mt. Hamilton. De afwijkingen $\Delta\,\theta$ zijn op de bijgevoegde figuur in teekening gebracht en door rechte lijnen vereenigd.

Om de resteerende fouten zoo goed mogelijk te doen verdwijnen, werden de differentiaalbetrekkingen opgesteld tusschen de veranderingen in den positiehoek θ en elk der elementen. Men vindt zonder moeite:

$$\Delta\,\theta = \Delta\,\Omega - \frac{\sin i}{\cot w + tg\, w \cos^2 i}\,\Delta\,i + \left(\frac{R}{r}\right)^2 \cos i\,\Delta\,\lambda +$$

$$+ \left(\frac{a}{r}\right)^2 \sin E \cos i\,(2 - e^2 - e\cos E)\,\Delta\,\varphi + \left(\frac{a}{r}\right)^2 \cos i \cos \varphi\,\Delta\,M_0 +$$

$$+ \left(\frac{a}{r}\right)^2 \cos i \cos \varphi\,(t - T_0)\,\Delta\,\mu\ .$$

In deze uitdrukking beduidt:

w de afstand tot den knoop, geteld in het baanvlak,

E de excentrische anomalie,

r de schijnbare, en R de ware afstand van den begeleider,

φ de excentriciteitshoek.

De epoche T_0, waarvoor M_0 geldt, kan willekeurig gekozen worden; ik heb haar ongeveer in het midden der waarnemingsperiode gelegd, nl. op 1880.0.

De verkregen foutenvergelijkingen werden op de bekende wijze volgens de voorschriften van de methode der kleinste kwadraten behandeld; om de coëfficienten minder ongelijk te maken, werd ingevoerd (logarithmisch):

$$x = 0.6\,\Delta\,\Omega\,; \qquad y = 0.0\,\Delta\,i\,; \qquad z = 0.7\,\Delta\,\varphi\,; \qquad u = 1.8\,\Delta\,\mu\,;$$

$$v = 0.4\,\Delta\,\lambda\,; \qquad w = 0.5\,\Delta\,M_0\,; \qquad n = 0°.7$$

Ter bekorting deel ik alleen de gevonden normaalvergelijkingen mee (numerieke coëfficienten):

$$+7.54570\,x - 5.39749\,y + 2.20722\,z + 0.63518\,u + 9.67691\,v + 1.10538\,w = -0.39532$$

$$-5.39749\,x + 10.82040\,y - 2.44634\,z + 2.60262\,u - 7.12051\,v - 0.31135\,w = +2.69237$$

$$+2.20722\,x - 2.44634\,y + 3.76221\,z - 1.35865\,u + 2.10846\,v - 0.23716\,w = -2.15710$$

$$+0.63518\,x + 2.60262\,y - 1.35865\,z + 1.89029\,u + 1.00294\,v + 1.96012\,w = +1.73341$$

$$+9.67691\,x - 7.12051\,y + 2.10846\,z + 1.00294\,u + 12.66065\,v + 5.51165\,w = -0.26101$$

$$+1.10538\,x - 0.31135\,y - 0.23716\,z + 1.96012\,u + 5.51165\,v + 3.73403\,w = +1.34712$$

Deze vergelijkingen leverden voor de onbekenden (logarithmisch):

$$x = 0.820019 \qquad z = 0.330168_n \qquad v = 0.790540_n$$

$$y = 9.055875 \qquad u = 0.615761_n \qquad w = 0.628364$$

waaruit werd afgeleid:

$$☊ = 45^\circ\ 22'.7 \qquad \mu = -\ 7^\circ.37278$$

Systeem I[a] $\quad i = 45^\circ\ 10'.2 \qquad M_0 = 103^\circ.6656 \qquad (T = 1894.0696)$

$$e = 0.5832 \qquad \lambda = 211^\circ\ 17'.5$$

In plaats van bovenstaande waarden van μ en T achtte ik het echter raadzamer, beide elementen meer rechtstreeks uit de waarnemingen af te leiden. Met de gecorrigeerde elementen ☊, i, e en λ werden uit de eerste en de laatste drie positiehoeken de middelbare anomaliën afgeleid en deze volgens passende gewichten in 2 middentallen vereenigd, waaruit zonder bezwaar werd afgeleid:

I[b]. $\qquad \mu = -\ 7^\circ.314775 \qquad T = 1894.0367$

Deze elementen lieten in de normaalplaatsen de volgende fouten over:

1 : −0°.131	7 : −0°.422	13 : +0°.003	19 : −0°.207
2 : +0 .169	8 : +0 .114	14 : +0 .451	20 : +0 .151
3 : +0 .025	9 : +0 .362	15 : +0 .597	21 : −0 .220
4 : −0 .319	10 : +0 .224	16 : +0 .119	
5 : −0 .513	11 : +0 .163	17 : +2 .103	
6 : −0 .409	12 : −0 .006	18 : +2 .550	

Deze fouten zijn ook in de onderste figuur voorgesteld, en door afgebroken lijnen vereenigd.

Vooral de laatste twee plaatsen vóór het periastrum worden nu slecht voorgesteld, wat bij de grootte van de correctie's der elementen niet kan verwonderen. Ofschoon deze plaatsen slechts gewichten 0.6 en 0.3 hebben, ben ik toch tot een tweede benadering overgegaan. Voor de nieuwe 2e leden van de normaalvergelijkingen vond ik:

+0.32052 +0.66856 +0.51950 +0.20554 +0.30590 +0.37168.

Na nieuwe oplossing van de normaalvergelijkingen werden weer μ en T bepaald als boven; het verkregen elementensysteem luidt:

	$T = 1894.0900$	$i = 46°\ 1'9$
Systeem II.	$\mu = -7°.37069$	$\Omega = 44\ 30.2$ (1900.0)
	$e = 0.5875$	$\lambda = 212\ \ 6.4$

De afwijkingen, die dit systeem in de normaalplaatsen overlaat, zijn onder samengesteld, en in de figuur door stippellijnen vereenigd.

1 : −0°.203	7 : −0°.433	13 : −0°.521	19 : −0°.300
2 : +0 .209	8 : +0 .034	14 : −0 .205	20 : +0 .158
3 : +0 .082	9 : +0 .182	15 : −0 .218	21 : −0 .087
4 : −0 .250	10 : −0 .032	16 : − 0 .925	
5 : −0 .455	11 : −0 .161	17 : +0 .773	
6 : −0 .380	12 : −0 .420	18 : +0 .098	

Van beteekenis zijn deze restfouten niet, maar een zekere regelmaat is onmiskenbaar. De karakteristieke bochten in de oorspronkelijke foutenkromme vóór het periastrum vindt men in de figuur bij systeem I^b en II nagenoeg onveranderd terug. De oorzaak kan liggen in een storing door een derde (onzichtbaar) lid van het stelsel; waarschijnlijker lijkt mij de onderstelling, dat niet geheel geëlimineerde pers. fouten den meesten invloed hebben gehad. Als derde mogelijkheid bleef over, de oorzaak te zoeken in de niet volkomen juistheid van de coëfficienten der foutenvergelijkingen bij de

tweede benadering: deze hadden, streng genomen, met de elementen I^b opnieuw berekend moeten worden. Maar a priori is dit laatste reeds zeer onwaarschijnlijk. Om hierin zekerheid te verkrijgen, zonder een dergelijke geheel nieuwe, tijdroovende berekening, heb ik me bediend van de methode van KLINKERFUES uit zes positiehoeken. Daar de verhouding van de driehoeksvlakken in de schijnbare baan tot die in de ware baan steeds is als $\cos i : 1$ heeft men:

$$\frac{\sin(v_2-v_1)\sin(v_3-v_6)}{\sin(v_3-v_1)\sin(v_2-v_6)} = \frac{\sin(\theta_2-\theta_1)\sin(\theta_3-\theta_6)}{\sin(\theta_3-\theta_1)\sin(\theta_2-\theta_6)}$$

en nog 2 dergelijke vergelijkingen, waarin de index 3 achtereenvolgens vervangen is door 4 en 5. In de epochen der normaalplaatsen 2, 6, 10, 14, 17 en 20 werden de afwijkingen dezer normaalplaatsen met die der beide omliggende naar gewichten samengetrokken, en zoo verkregen:

$$\theta_1 = 76°.219 \qquad \theta_2 = 59°.650 \qquad \theta_3 = 45°.476$$

$$\theta_4 = 33°.573 \qquad \theta_5 = 13°.213 \qquad \theta_6 = 173°.079.$$

Noemen we de tweede leden der vergelijkingen α, β en γ:

$$\alpha = +0.481680 \qquad \beta = +0.297904 \qquad \gamma = +0.120061$$

Als 4 hypothesen nam ik: 1° systeem II; 2° $\Delta M_0 = +1°$; 3° $\Delta \mu = +0°.03$; 4° $\Delta e = +0.01$.

Uit de hieruit afgeleide ware anomaliën werd berekend:

	1e hypothese.	2e hypothese.	3e hypothese.	4e hypothese.
α	+ 0.468089	+ 0.465082	+ 0.464792	+ 0.474842
β	+ 0.294009	+ 0.290553	+ 0.290125	+ 0.304140
γ	+ 0.119778	+ 0.117508	+ 0.116272	+ 0.135123[5]

waaruit onderstaande vergelijkingen voortvloeien:

$$-0.003007\,\Delta M_0 \quad -0.003297\,\Delta \mu \quad +0.006753\,\Delta e \quad = +0.013591$$

$$-0.003456\,\Delta M_0 \quad -0.003884\,\Delta \mu \quad +0.010131\,\Delta e \quad = +0.003895$$

$$-0.002270\,\Delta M_0 \quad -0.003506\,\Delta \mu \quad +0.015346\,\Delta e \quad = +0.000283$$

De oplossing dezer vergelijkingen gaf de volgende geheel onmogelijke waarden:

$\Delta M_0 = + 51°.8590 \qquad \Delta \mu = - 2°.011252 \qquad \Delta e = - 0.07627$

Het bleef natuurlijk de vraag, in hoeverre kleine, toelaatbare wijzigingen in de aangenomen positiehoeken deze waarden binnen de perken van het mogelijke konden terugbrengen. De voor de 6 epochen aangenomen correctie's lagen bovendien, wegens hun karakter van arithmetisch gemiddelden, niet geheel op de kromme, die de afwijkingen zoo goed mogelijk vereenigde. Ik heb daarom op een betrekkelijk groote schaal de foutenkromme voor de elementen II geconstrueerd en daaruit voor dezelfde epochen als boven de volgende positiehoeken afgeleid:

$\theta_1 = 76°.281 \qquad \theta_2 = 59°.581 \qquad \theta_3 = 45°.446$

$\theta_4 = 33°.503 \qquad \theta_5 = 13°.029 \qquad \theta_6 = 172°.924$

Hieruit werd berekend:

$\alpha = + 0.484570 \qquad \beta = + 0.299769 \qquad \gamma = + 0.120475.$

De oplossing der vergelijkingen gaf nu:

$\Delta M_0 = + 57°.0261 \qquad \Delta \mu = - 2°.23501 \qquad \Delta e = - 0.0854$

Ik meende, dat hieruit voldoende de onmogelijkheid bleek, om den opgemerkten systematischen gang door een zuiver elliptische beweging te doen verdwijnen, en ben blijven staan bij systeem II, als het beste, dat op dit oogenblik uit de waarnemingen kan worden afgeleid.

Ten slotte heb ik voor ieder waarnemer, die meer dan 3 afstandsmetingen geleverd had, de halve groote as der baan bepaald. Als regel is weer aangenomen, dat metingen, die een grooter fout overlieten dan 0".5, uitgesloten werden. Dit lot trof, behalve een verongelukte meting van Secchi in 1863, alleen nog 5 metingen van *OΣ*, wat bij den lagen stand van Sirius op den Pulkowa niet te verwonderen is. De verkregen uitkomsten stel ik in de volgende tabel alphabetisch samen. De kolom *n* geeft het aantal metingen, waaruit *a* is afgeleid.

Waarnemer.	a	n	Waarnemer.	a	n
Aitken	7″.805	5	Hussey	7″.594	4
Bigourdan	7 .507	5	Newcomb	7 .747	4
Burnham	7 .404	10	Peirce	7 .576	4
Denér	7 .417	5	Pritchett (C.W.)	7 .668	5
Frisby	7 .776	4	Stone	7 .423	5
Hall	7 .533	18	Struve	7 .812	14
Holden	7 .911	7	Wilson	7 .314	4
Hough	7 .358	8	Young	7 .579	7

Uit het geheel der metingen van bovenstaande waarnemers vind ik als gemiddelde voor de halve groote as 7″594. Het volledige elementen-systeem, waarnaast ik ter vergelijking het door AUWERS in 1892 gevondene plaats, luidt dus:

	Systeem II. ZWIERS	*Systeem V*.* AUWERS
T	1894.0900	1893.615
μ	−7°37069	−7°2877
P	48.8421 jaar	49.399 jaar
e	0.5875	0.6292
i	46° 1′9	42° 25′6
☊	44 30.2 (1900.0)	37 30.7 [1]) (1850.0)
π − ☊	212 6.4	219 56.5
a	7″594	7″568

Ook de afstanden in de verschillende jaren heb ik op systematische afwijkingen onderzocht. Aan elk waarnemer uit de boven meegedeelde tabel werd gew. 1 gegeven (met uitsluiting van de 6 aangeduide metingen); de overige kregen gew. ½, terwijl klaarblijkelijk mislukte metingen uitgesloten werden. Na den periastrum-doorgang werden de waarnemingen van SEE en BOOTHROYD weggelaten.

[1]) Reductie op 1900.0 + 16′.9.

Blijkens de tabel op p. 13, waar in de kolommen Δ_2 de verschillen $W-B$ met de uit systeem II berekende positie's reeds zijn samengesteld, wijken hun waarnemingen in afstand van 0″67 tot 0″99 *in denzelfden zin* van de berekende af, waar de overige, op Mt. Hamilton gemeten afstanden vrij wel om heen slingeren. Dat de laatste dichter bij de waarheid moeten komen, blijkt reeds a priori uit de volgende overweging. De grootte van den jaarlijks doorloopen sector is uit het eerste deel der baan reeds met groote benadering bekend. In elke nieuwe baan zal dus ongeveer $r_1 r_2 \, bg \, (\theta_1 - \theta_2)$ ongeveer dezelfde waarde moeten hebben als in de oude. Nu is $\theta_1 - \theta_2$ blijkens de normaalplaatsen 19 en 21 gelijk aan 27°424, en volgens de oude baan 23°052. Het halve verschil der logarithmen is 9.96229 = *log.* 0 9168, zoodat de oude afstanden gemiddeld met 8.32°/$_0$ te verminderen zijn. Dit geeft voor 1897.0, 1898.0 en 1899.0 respectievelijk 3″8, 4″0 en 4″3 (verg. de ephemeride beneden), terwijl de waarnemingen op Lowell Observatory veel grooter waarden gaven.

Het volgende tafeltje geeft de voor *a* verkregen jaargemiddelden met hun gewichten. Men zal licht inzien, dat van af 1887 een fout in *r* vergroot in *a* moet zijn overgegaan.

1862	8″33	(1½)	1873	7″33	(4)	1884	7″50	(7½)
1863	7.65	(2)	1874	7.63	(3½)	1885	7.42	(4)
1864	7.81	(2)	1875	7.49	(5)	1886	7.47	(5)
1865	7.49	(2½)	1876	7.75	(4½)	1887	7.62	(3)
1866	7.69	(6½)	1877	7 64	(4)	1888	7.47	(2)
1867	7.57	(3)	1878	7.66	(5)	1890	7.74	(1)
1868	7.58	(4½)	1879	7.61	(7½)	1897	7.58	(5)
1869	7.53	(4½)	1880	7.49	(8)	1898	7.72	(3)
1870	7.69	(3)	1881	7.53	(10½)	1899	7.85	(2)
1871	7.65	(4)	1882	7.51	(8)			
1872	7.67	(5½)	1883	7.62	(6)			

In de bovenste figuur der bijgevoegde teekening zijn deze waarden voor het midden van het jaar aangezet en door rechte lijnen verbonden. Men ziet, dat de afwijkingen relatief zeer klein zijn (het gewicht der voor 1862 gevonden waarde is feitelijk ongeveer nul),

en dat de waarden voortdurend om de horizontale lijn op 7"59 heen slingeren. Zestien maal wordt de laatste door de verbindingslijntjes gesneden, 14 maal niet. Van systematische fouten van eenige beteekenis is hier dus geen sprake meer, en ik geloof tot de uitspraak gerechtigd te zijn, dat Systeem II aan alle billijke eischen voldoet.

Ter vergelijking met nieuwe waarnemingen heb ik een ephemeride afgeleid, waarvan een uittreksel hier moge volgen.

Datum	θ	r	Datum	θ	r	Datum	θ	r
1896.0	205°53	3"60	1900.5	140°64	4"77	1905.0	107°17	6"80
.5	196.61	3.71	1901.0	135.60	4.97	.5	104 67	7.03
1897.0	188.14	3.80	.5	130.97	5.18	1906.0	102.34	7.26
.5	180.08	3.90	1902 0	126.71	5.40	.5	100.14	7.49
1898.0	172 42	4.00	.5	122.78	5.63	1907.0	98.07	7.71
.5	165.17	4.12	1903.0	119.16	5.86	.5	96.12	7.93
1899.0	158.36	4.26	.5	115.82	6.09	1908.0	94.27	8.14
.5	152.00	4.41	1904.0	112.72	6.33	.5	92.52	8.35
1900.0	146.10	4.58	.5	109.85	6.56	1909.0	90.85	8.56

De parallaxis van Sirius is door de heliometermetingen van GILL en ELKIN aan de Kaap in de jaren 1881—83 en 1888—89 binnen enge grenzen bepaald geworden. Neemt men met GILL het gemiddelde naar gewichten 0"374 ± 0"006 (M. N., Jan. 1898, p. 81), dan vindt men voor de som der massa's van beide sterren 3.51 maal die der zon, waarvan naar AUWERS (l. c., p. 231) ruim $^2/_3$ voor rekening van Sirius zelf komt.

Wiskunde. — De Secretaris biedt namens den Heer SCHOUTE een verhandeling aan van Mrs. ALICIA BOOLE STOTT, getiteld: „*On certain series of sections of the regular four-dimensional hypersolids.*"

De Voorzitter stelt deze in handen van de Heeren SCHOUTE en CARDINAAL om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de vergadering.

(7 Juni 1899.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 24 Juni 1899.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.

Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer Lorentz heeft bericht gezonden dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Brief van den Heer K. A. B. Schultz, te Eppendorf bij Hamburg, dd. 7 Juni 1899, ter begeleiding van eene mededeeling

voor de werken der Akademie, getiteld: „*Dissertation über das Wesen des Polygons und des Kreises.*"

Dit schrijven, dat door den Voorzitter in handen gesteld was van de Heeren KORTEWEG en VAN DER WAALS, zal in eene buitengewone vergadering behandeld worden.

2°. Brief van den Heer F. MEUNIER te Brussel, dd. 19 Juni 1899, ter begeleiding van eene verhandeling, getiteld: „Les Insectes des temps tertiaires (Diptères) 1er Fascicule. Révision de types de Löw et étude de quelques fossiles du Musée de Königsberg".

De Voorzitter benoemt eene Commissie bestaande uit de Heeren HOFFMAN en MARTIN om over deze verhandeling verslag uit te brengen.

3°. Uitnoodiging van de Connecticut Academy of Arts and Sciences te New-Haven tot bijwoning van de herdenking van den 100sten Jaardag der stichting op 11 October 1899.

Zal met een brief van gelukwensch beantwoord worden.

4°. Programma voor het 7e internationale Geographen Congres te Berlijn, 1899.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN leest ook namens de Heeren HOOGEWERFF en BAKHUIS ROOZEBOOM het volgende verslag over de circulaire van de „Deutsche Chemische Gesellschaft", betreffende de vaststelling der atoomgewichten.

Naar aanleiding van het aanzoek eener in het Keizerlijk Gesundheitsambt zitting houdende Commissie van analytische chemici, heeft de Deutsche Chemische Gesellschaft aan eene Commissie — bestaande uit de Heeren LANDOLT, OSTWALD en SEUBERT — de beantwoording der vraag opgedragen: welke Atoomgewichten aan de praktisch analytische berekening ten grondslag moeten gelegd worden, ten einde eene algemeene overeenstemming te verkrijgen.

De Deutsche Chem. Gesellschaft wenscht ingevolge het verslag dezer Commissie die overeenstemming internationaal te doen worden, voor het gebruik in de praktijk, en daartoe eene internationale Commissie te vormen. Zij heeft zich daarom bij monde harer Commissie ook tot de Akademie van Wetenschappen te Amsterdam gewend, met het voorstel: dat de Akademie een of meer harer leden aanwijze om lid te worden van die internationale Commissie, welke de zaak, hetzij door briefwisseling, hetzij door mondelinge bespreking, zal behandelen.

Wij hebben kennis genomen van het Verslag der Heeren LANDOLT,

OSTWALD en SEUBERT. Zij wijzen daarop, dat thans, zoowel in de handboeken, als in de publicatiën en tijdschriften, tweeërlei eenheden voor de Atoomgewichten bij de chemici in gebruik zijn: H = 1, en O = 16, hetgeen tot verwarring en onzekerheid aanleiding geeft, en tot niet onbelangrijke verschillen in de berekeningen, welke in de wetenschap of in de praktijk voorkomen. Zij geven eenparig de voorkeur aan den grondslag O = 16. Hunne hoofdbeweegredenen zijn: dat de verhouding van H tot O nog altijd onzeker blijft — al is die grootheid, met de thans bereikbare nauwkeurigheid op 1 : 15,879 bepaald — en dat deze verhouding dus niet rechtvaardigt om de groote voordeelen prijs te geven welke de grondslag O = 16 aanbiedt. Van die voordeelen zijn de grootste, 1°. dat daardoor het Atoomgewicht voor ongeveer $^1/_3$ der grondstoffen in geheele of bijna geheele getallen wordt uitgedrukt; 2°. dat vele Atoomgewichten uit de verhouding der grondstoffen tot zuurstof in derzelver verbindingen worden afgeleid, en dat deze niet den invloed eener fout ondergaan, welke aan die bepalingen vreemd is en slechts uit de verhouding van H tot O voortvloeit. Zij stellen daarom eene aan hun Verslag toegevoegde tabel voor, tot algemeen gebruik met O = 16, waarin slechts de zekere decimalen zijn opgegeven. Zij wenschen die tabel jaarlijks met de noodig gewordene wijzigingen te publiceeren.

Wij kunnen ons met hun voorstel geheel vereenigen op de volgende gronden:

Dewijl de chemici de door hen gebezigde atoomgewichten meestal niet aangeven, zoo is men niet in staat om vergelijkingen met andere analysen, oudere of nieuwere, in te stellen. Dit geldt zoowel de analysen van een wetenschappelijk onderzoek als de analysen voor handel en industrie. En dit niet alleen wat betreft den grondslag (H = 1 of O = 16), maar ook wat betreft de verbeteringen, die jaarlijks door nieuwe atoomgewichtsbepalingen aan de oude cijfers worden aangebracht. Het euvel zal met het verloop van de jaren toenemen. Wij zijn dus eenparig van gevoelen dat het meer en meer wenschelijk wordt, dat de chemici, in hunne publicatiën van analysen, mededeelen, welke atoomgewichten zij bij hunne berekeningen hebben gebruikt. Om dit doel te bereiken, bestaat er voorzeker geen beter middel, dan door eene internationale Commissie jaarlijks eene Atoomgewichtstabel te doen samenstellen, waaraan eerstens O=16 tot grondslag dient, welke ten tweede de meest waarschijnlijke waarden aangeeft, en die steeds op de hoogte des tijds gehouden wordt. De tabel kan aan alle chemici, die zulks verlangen, worden rondgezonden. Dit zal op de beste wijze *daartoe* leiden, dat voortaan

elk bij publicatiën, waarin analysen van chemische verbindingen, mineralen, handelsstoffen enz. voorkomen, opgeeft, welke atoomgewichten hij gebruikt heeft — hetzij die van de tabel, hetzij andere. — Elk ander zal dan in de gelegenheid zijn de cijfers der analysen om te rekenen met andere atoomgewichten, die hem beter voorkomen of die bij vroegere analysen gebezigd zijn. Elk zal dan tevens op de gemakkelijkste wijze op de hoogte gehouden worden van de in het laatste jaar verkregen verbeteringen, en niet zelf aanteekeningen daaromtrent behoeven te houden.

De tabel zal alleen voor de praktijk dienen en geenerlei autoritair karakter bezitten. Maken theoretische beschouwingen het gebruik van H = 1, of het aannemen van andere atoomgewichtscijfers wenschelijk, zoo zal niemand zich daarvan laten terughouden door de bedoelde tabel. In dit opzicht kan de tabel geenerlei nadeel teweeg brengen.

Dat O = 16 als grondslag der tabel worde aangenomen beamen wij geheel op de door LANDOLT, OSTWALD en SEUBERT aangevoerde gronden. Wij hebben opgemerkt, dat dit denkbeeld thans algemeen ingang vindt; getuige zelfs SEUBERT, die vroeger een groot voorstander van H = 1 is geweest, en met LOTHAR MEYER de hierop gegronde atoomgewichtstabel heeft uitgegeven.

Het is op deze gronden dat wij meenen der Akademie te mogen aanraden:

1°. Hare instemming te betuigen met het voorstel der Heeren LANDOLT, OSTWALD en SEUBERT.

2°. Deel te nemen aan eene internationale Commissie, die deze zaak, hetzij door briefwisseling, hetzij door mondelinge bespreking, in behandeling zal nemen, en daartoe een of meer chemische leden aan te wijzen als haar afgevaardigde of afgevaardigden. Het laat zich verwachten dat deze in belangrijke gevallen met hunne chemische medeleden overleg zullen plegen.

J. M. VAN BEMMELEN.
S. HOOGEWERFF.
H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Dit verslag dat ook aan de overige chemische leden der Akademie ter kennisname was voorgelegd, en ook hunne instemming had verkregen, werd door de Vergadering goedgekeurd.

Ingevolge den wensch der Deutsche Chemische Gesellschaft, dat de Akademie een lid zou aanwijzen om met haar saam te werken tot vaststelling der atoomgewichten, zal één der leden der Commissie, door haar zelve te kiezen, daartoe worden aangewezen.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE brengt het volgende verslag uit, ook namens den Heer CARDINAAL, over de verhandeling: „*On certain series of sections of the regular four-dimensional hypersolids*," van Mrs. A. BOOLE STOTT.

Als men een regelmatig lichaam door een reeks van evenwijdige vlakken in dunne schijfjes snijdt, hangt de vorm dier schijfjes van den stand der vlakken met betrekking tot het lichaam af. Is het bedoelde lichaam een kubus, dan verkrijgt men de eenvoudigste doorsneden, nl. even groote vierkanten, als de vlakken evenwijdig zijn aan een zijvlak. Zoo men ze evenwijdig aan een diagonaalvlak denkt, zijn de doorsneden rechthoeken met één paar overstaande zijden van standvastige en één paar overstaande zijden van veranderlijke lengte. En staan ze loodrecht op een inwendige diagonaal, dan zijn de doorsneden gelijkzijdige driehoeken en halfregelmatige zeshoeken, onder welke een regelmatige voorkomt. Bij het regelmatig achtvlak is de uitkomst geheel anders. Daar vindt men de eenvoudigste doorsneden, nl. ongelijke vierkanten, als de vlakken loodrecht staan op een inwendige diagonaal, en in de beide andere gevallen in hoofdzaak zeshoeken.

Bij dit vraagstuk, dat nu ook op de overige regelmatige lichamen kan worden uitgestrekt en dan tot meer samengestelde uitkomsten aanleiding geeft, kan men, in plaats van het lichaam stil te houden en het vlak te verplaatsen, even goed het vlak stilhouden en het lichaam zich evenwijdig aan zichzelf door dit vlak doen heenbewegen. Deze laatste beschouwing heeft dit groote voordeel, dat de doorsnee, om welke het hier te doen is, dan steeds gelegen is in een zelfde vlak en het onderzoek naar den vorm dier doorsnee dus zijn beteekenis behoudt voor het bekende vlaktewezen van HELMHOLTZ, dat zich geen voorstelling maken kan van wat buiten dit vlak gelegen is. Zij is dus op den voorgrond te plaatsen bij de bespreking der verhandeling, over welke wij thans de eer hebben verslag uit te brengen. Want deze verhandeling bevat de oplossing van het overeenkomstige probleem voor de ruimte R_4 met vier afmetingen, tegenover welke wij den rol der HELMHOLTZ'sche vlaktewezens vervullen. We nemen dus aan, dat onze ruimte R_3 met drie afmetingen deel uitmaakt van een ruimte R_4, waarin de regelmatige cellen dier ruimte zich evenwijdig aan zich zelf verplaatsen door onze R_3 heen. De doorsneden dier cellen met onze ruimte, die hier nu drie afmetingen hebben, vormen dan het onderwerp van het onderzoek.

Kortheidshalve kan men zeggen dat de kubus in de drie boven beschouwde gevallen achtereenvolgens een zijvlak, een ribbe en een

hoekpunt naar het snijvlak toekeert. Van deze aanwijzing gebruik makend, zijn de vier gevallen, die de Engelsche schrijfster, de derde dochter van den beroemden wiskundige BOOLE, aan wien we de twee bekende leerboeken over differentiaalvergelijkingen verschuldigd zijn, achtereenvolgens behandelen moet, te kenmerken als die, waarbij de zich bewegende cel een begrenzend lichaam, eèn zijvlak, een ribbe of een hoekpunt naar onze ruimte toekeert. Wijl er zes regelmatige cellen zijn, zou de schrijfster dus 24 reeksen van doorsneden hebben moeten beschouwen, ware het niet dat de vijfcel een uitzondering maakt op den gewonen regel. Even als in onze ruimte het regelmatig viervlak slechts tot twee gevallen aanleiding geeft, wijl het eerste en derde samenvallen, voert de vijfcel slechts tot twee gevallen, wijl zoowel de middelsten als de uitersten dit doen. Dus is het aantal reeksen van doorsneden 22.

De begaafde dochter van den beroemden geleerde heeft de bedoelde 22 reeksen van doorsneden grondig onderzocht. Niet alleen, dat ze deze alle in teekening heeft gebracht, ze heeft ze ook in carton nagemaakt. In haar studeerkamer bevindt zich een „cupboard" met zeven „shelves", waarop deze modellen systematisch gerangschikt uitgestald zijn. De zich in ons bezit bevindende photographische afbeeldingen dezer modellenkast en eenige van haar onderdeelen met de daarbij behoorende „description of the photographs", die hierbij rondgaan, kunnen hiervan een denkbeeld geven.

In de aan ons oordeel onderworpen verhandeling wordt in hoofdzaak uiteengezet langs welken weg de vorm der doorsneden is bepaald. Deze uiteenzetting wordt opgehelderd door een reeks van duidelijke figuren, die ten deele de projecties, ten deele de ontwikkelde netwerken der modellen doen kennen. Naar deze netwerken kunnen de modellen gemakkelijk worden vervaardigd.

De studie van Mrs. STOTT staat, wat het onderwerp betreft, in nauw verband met de drie verhandelingen „Regelmässige Schnitte und Projectionen u.s.w." in 1894 door den eersten ondergeteekende in de werken der Akademie gepubliceerd. Zij verschilt hiervan echter in wijze van behandeling en is in zoover algemeener, dat niet alleen centrale, maar telkens reeksen van evenwijdige doorsneden worden beschouwd. Daarom vormt zij een belangrijke uitbreiding van de litteratuur over dit aantrekkelijke onderwerp, weshalve wij U vol vertrouwen tot de opname ervan in de werken adviseeren.

Groningen, } 22 Juni 1899. P. H. SCHOUTE.
Delft, } J. CARDINAAL.

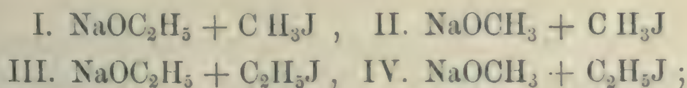
De conclusie van het verslag om de verhandeling op te nemen in de werken der Akademie wordt goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN doet eene mededeeling, ook namens Dr. A. STEGER, over: *„De invloed van water op de snelheid der aethervorming"*.

In eene vorige mededeeling [1]) hadden wij gelegenheid de aandacht te vestigen op den invloed van de aanwezigheid van water op de snelheid der substitutie van een der nitro-groepen van het o-dinitrobenzol door oxyaethyl en oxymethyl door middel van natrium-alkylaat. Het was toen gebleken dat de aanwezigheid van water in methyl- en aethylalcohol het voortbestaan van constante reactiecoefficienten niet of zeer weinig verhinderde, een feit dat verklaard werd door de omstandigheid dat in alcohol-water mengsels met zelfs 50°/₀ water verreweg het grootste deel van het Na als alkylaat aanwezig is. Wel echter trad een invloed van de aanwezigheid van het water op in dien zin, dat door de verandering van het milieu de numerieke waarden der constanten zich wijzigden; bij aethylalcohol bestond die wijziging in een daling der constanten met het toenemen van 't watergehalte, bij methylalcohol vond juist het omgekeerde plaats.

De invloed van water is bij de besproken reactie niet verder kunnen worden vervolgd dan tot in een alcohol-water-mengsel van 50°/₀ wegens de steeds kleiner wordende oplosbaarheid van het dinitrobenzol. Wij wezen toen op de wenschelijkheid eene reactie te vinden welke voor de beide alcoholen eene snelheidsbepaling zou veroorloven van af absolute alcohol tot op zuiver water; de beide uiteenloopende krommen toch, behoorende bij de twee alcoholen moesten zich noodzakelijkerwijze ontmoeten in het punt dat behoort bij de reactie voor zuiver water, dus bij die met Na OH.

Wij hebben nu in het proces der aethervorming uit alkyljodide en alcoholaat, voor het geval waarin methyljodide wordt genomen, een reactie als de bedoelde ontmoet; de oplosbaarheid van dit jodide in water is groot genoeg om eene snelheidsbepaling te veroorloven. Voor het aethyljodide bleek, wegens zijne kleinere oplosbaarheid, dat niet verder kon worden gegaan, bij aethylalcohol dan tot 30°/₀ (70°/₀ water) en bij methylalcohol dan tot 40°/₀ (dus 60°/₀ water). De bestudeerde reacties zijn dus:



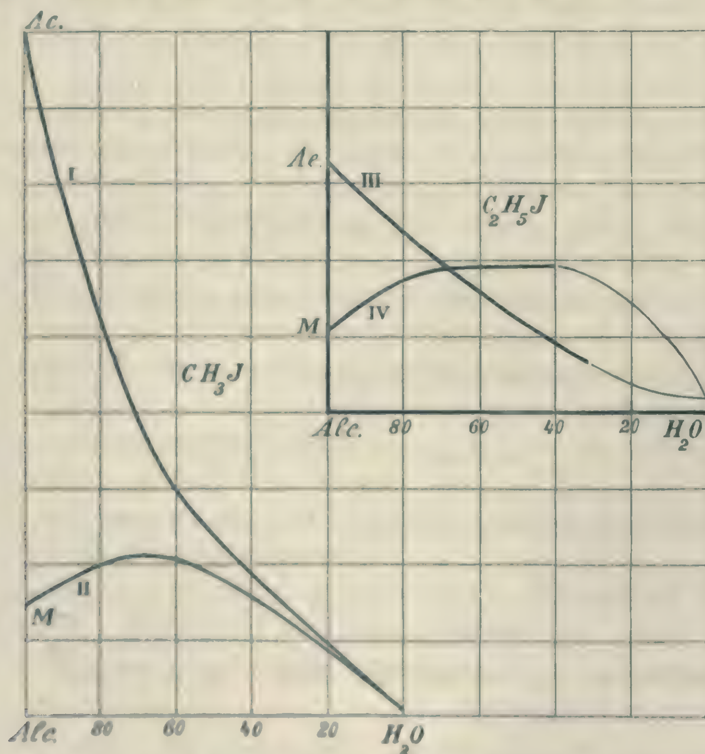
$$\text{I. } NaOC_2H_5 + CH_3J \text{ , II. } NaOCH_3 + CH_3J$$
$$\text{III. } NaOC_2H_5 + C_2H_5J \text{ , IV. } NaOCH_3 + C_2H_5J \text{ ;}$$

hierbij komt dan nog de omzetting: $CH_3J + NaOH = CH_3ONa + NaJ$.

[1]) Verslagen 1898 p. 166.

De samenstelling van de alcohol-water-mengsels veranderde gelijkmatig met 10% tusschen absolute alcohol en water.

Het bleek nu vooreerst dat de bij elke proef verkregen reactiecoefficienten als constanten mochten worden opgevat; voor methylalcohol zijn de getallen zeer bevredigend, voor aethylalcohol minder, echter meer dan voldoende om het verloop van de verandering der snelheid met het watergehalte te voorschijn te doen treden. Voor reactie I dalen de getallen van 0,189 voor absolute alcohol tot 0,0040 voor water; voor reactie III van 0,0168 tot 0,002; bij de reacties in methylalcohol (II en IV) treedt eerst eene stijging op met het toenemen van het watergehalte, voor II met een maximum bij 70% (0,032 tot 0,0435) om vervolgens te dalen tot 0,004; voor reactie IV blijft de stijging bestaan tot op de omzetting in alcohol van 40% (0,00525 tot 0,0098) de uiterste grens waartoe kon worden gegaan. De hierbij gevoegde graphische voorstelling geeft de verandering der constanten met het watergehalte aan.



Men ziet dus dat, evenals bij de reactie tusschen o-dinitrobenzol en natrium-alcoholaat, ook hier, de toevoeging van water tot aethylalcohol de reactiesnelheid verlaagt terwijl bij methylalcohol eerst stijging optreedt die (reactie II) door eene daling wordt gevolgd.

Op nog enkele andere conclusies zij de aandacht gevestigd. Vooreerst

blijkt, dat, terwijl voor de twee jodiden in methylalcohol een maximum optreedt bij het mengsel met ongeveer 70% alcohol, bij methyljodide (II) de constanten verder geregeld dalen terwijl zij bij aethyljodide (IV) vrijwel constant blijven tusschen 70% en 40%. Verder ziet men dat in den alcohol waarin de electrolytische dissociatie het grootst is (nl. in den methylalcohol) de reactiesnelheid het kleinst is en zulks nog wel niettegenstaande methylalcohol, blijkens de onderzoekingen van MENSCHUTKIN en CARRARA, op zichzelf als oplosmiddel gelijksoortige reacties in hoogere mate versnelt dan aethylalcohol. Het schijnt ons dus dat, evenals bij de reactie van o-dinitrobenzol met alcoholaat, ook hier blijkt dat omzettingen in andere oplosmiddelen als water ook nog, behalve van de mate der splitsing in ionen, afhangen van andere omstandigheden die onbekend zijn.

Uit ons vroeger onderzoek hadden wij de conclusie getrokken dat in een alcohol-water-mengsel van 50% het daarin opgelost Na voor verreweg het grootste deel als alcoholaat aanwezig is. Zulks blijkt ook nog uit een proef waarbij eene oplossing van 5 gr. Na in een halve liter alcohol-water van 50% gedurende acht dagen met 32 gr. (1 mol.) aethyljodide op 25° werd verwarmd. Na eenige gefractionneerde destillaties werd ± 11.5 gr. aethylaether verkregen, terwijl 15.5 gr. de theoretische hoeveelheid zijn zou. Men mag dus beweren, lettende op de onvermijdelijke verliezen, dat verreweg het grootste deel van het jodide in aether is omgezet.

Het blijft noodig reactie's zooals de hier bestudeerde nog nauwkeuriger te onderzoeken in alcohol-water-mengsels met zeer veel water, daar in deze mengsels veel alcoholaat niet aanwezig zijn kan.

De bijzonderheden van dit onderzoek zullen spoedig in het „Recueil" worden gepubliceerd.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM spreekt over: „*Een voorbeeld van omzetting van Mengkristallen in Verbinding.*"

In de zitting van 25 Februari 1897, blz. 376 is door mij o. a. eene uiteenzetting gegeven van het verloop der stolpunten van mengsels van optische isomeren, voor het geval de stolling leidt 1°. tot de vorming van een konglomeraat, 2°. tot mengkristallen, 3°. tot een racemische verbinding.

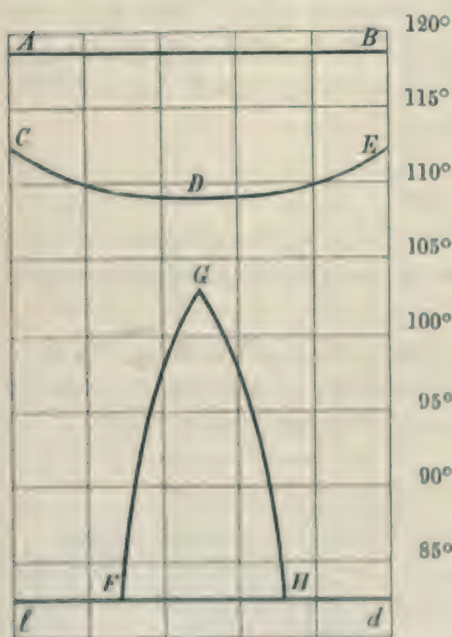
In eene uitvoeriger mededeeling: Zeitschr. physik. Chemie 28, 512, heb ik bovendien het verloop der verschijnselen theoretisch afgeleid, die zich vertoonen moeten bij den overgang dezer drie typen in elkander bij verdere afkoeling der gestolde massa's.

Als een der meest interessante gevallen heb ik allereerst door den Heer ADRIANI laten bestudeeren een voorbeeld waarbij mengkristallen beneden zekere temperatuur in verbinding overgaan.

Dit voorbeeld is het kamferoxim. De Heer ADRIANI bereidde het *d*-oxim: het *l*-oxim werd ons verschaft door de welwillendheid van Prof. BECKMANN te Leipzig.

1. Allereerst werd het smeltpunt van de zuivere oximen en van hunne mengsels bepaald. Beiden smelten bij 118°.8; het inactieve mengsel van 50% *d*- en 50% *l*-oxim smelt bij volmaakt dezelfde temperatuur en eveneens tal van mengsels met overmaat van *d*- of *l*-oxim. Binnen de grenzen der bereikbare nauwkeurigheid kon geen verschil worden aangetoond. De nauwkeurigheid is hier niet grooter dan 0°.1 omdat het bijzonder moeielijk is het smeltpunt scherp te bepalen door het gering verschil in lichtbrekend vermogen tusschen vast en vloeibaar. Ten slotte gelukte het zeer bevredigend in zeer dunwandige buisjes, waarin boven den bodem een cylindervormige dunne ring van gestolde massa was aangebracht. De vast geworden massa is bij alle mengverhoudingen mikroskopisch homogeen en regulair. Het vermoeden door FORSTER en POPE geuit (Journ. Chem. Soc. 71.1049) dat wij hier te doen hebben met mengkristallen, wordt bevestigd door het vinden van slechts ééne smeltlijn.

Hierdoor wordt dus tevens zekerheid verkregen omtrent het bestaan van mengkristallen tusschen optische isomeren, op wier waarschijnlijkheid KIPPING en POPE wezen.



In de figuur stelt de horizontale lijn AB de smeltlijn voor. Het vermoeden dat de smeltpunten voor alle mengsels gelijk zouden zijn, wordt dus aan dit voorbeeld bevestigd. Ik heb er reeds op gewezen hoe bij geene andere categorie van mengkristallen, dan die tusschen optische isomeren, daarvoor mogelijkheid bestaat.

Gevolg der horizontale smeltlijn is dat elk mengsel homogeen stolt. De smeltlijn geeft dus zoowel de samenstelling der vloeibare als der vaste mengsels aan.

2. Volgens POPE ondergaan

de beide isomeren zoowel als hunne mengsels korten tijd nadat zij vast geworden zijn eene omzetting van regulaire in monosymmetrische kristallen.

De temperaturen waarbij deze omzettingen plaats vinden waren echter niet bekend.

Zij zijn aldus gevonden :

Omzetting van regulaire in monosymmetrische kristallen.

100%	*d* of *l*	112°.6
90%	„ „ „	110°.6
70%	„ „ „	109°.7
50%	„ „ „	109°.4

Deze waarden worden aangeduid door de lijn *CDE* welke volkomen symmetrisch is en een minimum-temperatuur vertoont bij het overgangspunt van het inactieve mengsel. Daar ook hier weder slechts ééne kromme lijn verkregen wordt voor de gezamenlijke overgangstemperaturen moet dit noodwendig zoo geduid worden, dat de reguliare mengkristallen in monosymmetrische mengkristallen veranderen.

Deze overgang kan van boven naar beneden vrij groote vertraging ondergaan ; in omgekeerden zin echter is de overgang zeer scherp. Microscopisch kan zij zeer duidelijk waargenomen worden, thermometrisch zeer moeielijk, maar bijzonder scherp dilatometrisch. De mogelijkheid bestaat dat voor de niet racemische mengkristallen de overgang over eenig temperatuur-interval plaats grijpt. In elk geval is dit zeer klein.

3. Bij nog verdere afkoeling vindt er in de monosymmetrische mengkristallen opnieuw eene omzetting plaats. Pope heeft dit alleen waargenomen bij de inactieve mengsels en toegeschreven aan de vorming eener racemische verbinding, welke bij gewone temperatuur uit eene oplossing van het inactieve mengsel kan verkregen worden. Theoretisch moest dan echter ook in andere mengsels de omzetting van mengkristallen in verbinding kunnen plaats grijpen, maar bij verlaagde temperatuur. Dit is bewezen kunnen worden.

Omzetting van mengkristallen in verbinding.

50%	*d* of *l*	103°
60%	„ „ „	97°
70%	„ „ „	86°

Deze punten worden aangeduid door de lijn *FGH* welke bij 50% een maximum heeft.

De overgang geschiedt des te moeielijker naarmate meer overmaat van *d* of *l* aanwezig is en gaat zeer langzaam. Bij 75% is zij zelfs bij gewone temperatuur niet waargenomen kunnen worden.

De monosymmetrische mengkristallen veranderen in eene gegranuleerde massa; bij overmaat van *d* of *l* natuurlijk slechts gedeeltelijk.

De overgangstemperatuur kon hier noch thermometrisch noch dilatometrisch worden waargenomen, maar alleen mikroskopisch, en wel van beneden naar boven. Bij 50% is de overgang bij de maximumtemperatuur totaal; bij de andere mengsels gaat de overgang gradueel; de lijn *FGH* geeft de temperaturen aan, waarbij in zeker mengsel de racemische verbinding weder geheel verdwenen is. Alle punten tusschen de beide takken duiden komplexen van verbinding en mengkristallen aan.

Het theoretisch door mij afgeleide verloop eener omzetting van mengkristallen in verbinding is alzoo aan dit eerste voorbeeld volkomen bevestigd gevonden.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet eene mededeeling, namens de Heeren ERNST COHEN en C. VAN EYK: „*De Enantiotropie van het Tin.*"

1. Dat zuiver tin bij strenge koude geheel uiteen valt in een grauw poeder is een verschijnsel, dat vooral den tinhandelaars in Rusland sedert lang bekend is. Dit verschijnsel komt daar te lande zelfs *zóó* veelvuldig voor, dat men aan het uiteengevallen tin een bizonderen naam geeft, die in onze taal door *verstrooibaar tin* zou kunnen worden weergegeven.

Mededeelingen omtrent dit verschijnsel in de wetenschappelijke litteratuur zijn er legio; de eerste beschrijving er van geeft ERDMANN [1]) in 1851. Op hem volgen: FRITZSCHE [2]), LEHWALD [3]), RAMMELSBERG [4]),

---

[1]) Journ. f. pract. Chemie 52, 428 (1851).

[2]) B. B. 2, 112 en 540 (1869). Mém. de l'Académie de Pétersbourg, VII Série N° 5 (1870).

[3]) Dinglers polytechn. Journal 196, 369.

[4]) B. B. 3, 724 (1870).

OUDEMANS [1]), WALZ [2]), PETRI [3]), SCHERTEL [4]), RAMMELSBERG [5]), MARKOWNIKOFF [6]), EDV. HJELT [7]), STOCKMEIER [8]) en SCHAUM [9]).

Niet slechts aan blokken zuiver Banca-tin, maar ook andere tinnen voorwerpen, als orgelpijpen, uniformknoopen, koffiekannen, medailles, ringen enz. is hetzelfde verschijnsel waargenomen.

Terwijl het tin in den gewonen, algemeen bekenden, toestand zilverwit van kleur is, wordt het onder bepaalde omstandigheden grauw, en verliest zijn samenhang.

2. De verschillende auteurs zijn het geenszins eens over de oorzaken, die de verandering teweeg brengen.

Sommigen schrijven de veranderingen aan groote koude toe, anderen aan de gecombineerde werking van koude en trillingen, terwijl een derde groep van waarnemers zich nog vager uitdrukt door te spreken van een invloed, dien snelle of minder snelle afkoeling nà het smelten van het tin op het intreden van het verschijnsel zou oefenen.

3. FRITZSCHE stelde qualitatief vast, dat bij den overgang van den zilverwitten in den grauwen toestand een belangrijke *uitzetting* intreedt. Later werd door SCHERTEL en RAMMELSBERG het spec. gew. (bij 19°) der grauwe modificatie op ongeveer 5,8 bepaald, terwijl de zilverwitte vorm bij die temperatuur een spec. gew. 7,3 heeft.

4. De opgesomde feiten bleven tot dusverre op zichzelf staan; tal van punten in de verschillende verhandelingen zijn niet met elkaar in overeenstemming te brengen.

Een meer strenge, quantitatieve behandeling, steunende op de nieuwere physico-chemische opvattingen, kan wellicht licht verspreiden; op verzoek van Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM hebben wij die ondernomen en geven in het volgende een zeer beknopt overzicht van enkele der tot dusverre verkregen resultaten.

5. Het materiaal was afkomstig van Prof. EDV. HJELT te Hel-

---

[1]) Processen-Verbaal der Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amst., vergad. 28 Oct. 1871.

[2]) WAGNER's Jahresbericht 1873, 207 uit: Deutsche Industriezeitung 1872, 468.

[3]) POGGENDORFF's Ann. (2) 2, 304.

[4]) Journ. für pract. Chemie, 14, 322 (1879).

[5]) Berl. Akad. Ber. 1880, 225.

[6]) Journ. russ. phys. chem. Gesellschaft 1881, 358; Bulletin de la Société chimique de Paris (2) 37, 347 (1882).

[7]) Chemiker Zeitung 16, 1197 (1892); »Öfversigt af Finska Vetensk. Soc. förhandlin". 32.

[8]) Verh. d. Ges. Deut. Naturf. u. Aerzte. Nürnberg 1893.

[9]) Die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift, Marburg 1897.

singfors, die zoo vriendelijk is geweest 25 gram grauw tin over te zenden.

Dit tin was afkomstig van een blok Banca-tin, dat in het pakhuis eener firma te Helsingfors in de kou uiteengevallen was.

Overgiet men het buisje, waarin het grauwe tin zich bevindt, met warm water, dan neemt het onmiddellijk de kleur van gewoon tin aan. De teruggang in grauw tin vindt plaats, wanneer men het buisje afkoelt. Bij afkoeling tot — 84°, in een brei van vast koolzuur en alcohol, verliep de omslag van wit in grauw tin in ongeveer 24 uren. Langdurige afkoelingen tot niet lager dan ongeveer —20° bleven vruchteloos. Omgekeerd kon met den dilatometer de omslag van grauw in wit tin eerst worden waargenomen boven + 30°. Van daar af nam echter de snelheid van omzetting met stijgende temperatuur zeer snel toe. Het scheen dus moeilijk een overgangspunt te vinden. Nu is echter bekend, dat overgangsverschijnselen vergemakkelijkt worden, wanneer de stoffen, die zich omzetten, in fijn verdeelden toestand aanwezig zijn, maar ook oplosmiddelen werken versnellend. [1])

Na een aantal voorproeven bleek ons, dat een *pinkzout-oplossing* een uitnemend middel was om de omzetting in beide richtingen gemakkelijk te doen verloopen.

Zoo verliep b.v. de omzetting wit tin→grauw tin, die bij —84° *zonder* pinkzout-oplossing 24 uren noodig had, reeds in 6 uren, toen wij enkele druppels eener 10°/₀-oplossing van dit zout in water aan het tin hadden toegevoegd. Heeft men de omzetting in beide richtingen eenige malen met dezelfde hoeveelheid tin uitgevoerd, dan gaat zij steeds gemakkelijker. In het algemeen kan men zeggen, dat de verschijnsels hier volkomen analoog verloopen als bij kristalwaterhoudende zouten, die boven hun overgangspunt verwarmd en daarna weer zijn afgekoeld.

6. Ter bepaling van het overgangspunt der omzetting

$$\text{grauw tin} \rightleftarrows \text{wit tin}$$

maakten wij gebruik van de *dilatometrische* en de *electrische* methode.

a. Bepalingen met den dilatometer.

De dilatometer had een inhoud van ± 2 cc. en werd gevuld met

[1]) Zie o. a. L. Th. Reicher. De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel. Dissertatie. Amsterdam, 1883

wit tin; als meetvloeistof diende een 10% waterige pinkzout-oplossing. De aflezing van den stand der vloeistof in de zeer nauwe capillair geschiedde op een porseleinen millimeterschaal.

De volgende tabel bevat de waarnemingen:

TABEL I.

Temperatuur.	Tijd in uren.	Stijging v. h. niveau in de capillair in mm.	Stijging p. uur. in mm.
— 5°,0	23	104	4,5
0°	20	48	2,4
+ 5°,0	17	2	0,1
10°,0	13	0,9	0,0
15°,0	11	0,0	0,0
17°,0	23	0,0	0,0
20°,0	24½	— 2,0	0,1

Uit deze waarnemingen volgt, dat het overgangspunt ligt tusschen

+ 10° en + 20°.

Nauwere insluiting zou slechts te verkrijgen geweest zijn door zeer lang voortgezette waarnemingen bij constante temperatuur.

b. *Electrische Bepalingen.*

Wij construeerden een *overgangselement* van het volgend schema:

wit tin — pinkzoutoplossing 10% — grauw tin

en bepaalden daarvan de E. K. bij verschillende temperaturen door compensatie volgens POGGENDORFF. Als normaalelement diende een WESTON-element, als werkelement een kleine accumulator.

Ons overgangselement stond in een thermostaat. Bij 20° trad *poolwissel* in.

7. De beide methoden leveren dus als resultaat, dat de omzetting

grauw tin ⇄ wit tin

haar overgangspunt (bij 1 atm.) bij 20° C. heeft.

Daar nu alle tinnen voorwerpen, zooals die in het dagelijksch leven voorkomen, zich in de witte modificatie voordoen, levert het bovenstaand onderzoek het treffende resultaat, *dat onze geheele tinwereld zich, met uitzondering van een enkelen warmen dag, voortdurend in metastabielen toestand bevindt.*

Scheik. Laboratorium der Universiteit, Juni 1899.

Wiskunde. — De Heer KLUYVER biedt voor het Verslag eene mededeeling aan, getiteld: „*De voortzetting van eene eenwaardige functie, voorgesteld door eene dubbel oneindige reeks.*"

In zijne verhandeling „Ueber die Entwickelungscoëfficienten der lemniscatischen Functionen" (Math. Ann., Bd. 51, p. 181) vestigde HURWITZ de aandacht op de volmaakte overeenkomst tusschen de Bernoulliaansche getallen B_n en eene andere klasse van rationale getallen E_n, die als coëfficiënten voorkomen in de ontwikkeling van de bijzondere elliptische functie pu, wier periodenparallelogram een vierkant is.

Het is mogelijk deze overeenkomst nog iets verder te vervolgen. Inderdaad, staan de getallen B_n in innig verband met de waarden van de geheele transcendente functie $(1+e^{-\pi i z})\,\zeta(z)$, die overeenkomen met geheele positieve waarden van z, wij zullen aantoonen, dat de getallen van HURWITZ eveneens eene dergelijke opvatting toelaten.

Indien wij beschouwen de dubbel oneindige reeks

$$\sum{}' \frac{1}{(m\omega + m'\omega')^n}\,,$$

$$\left.\begin{array}{l}\pm m\\ \pm m'\end{array}\right\} = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ldots$$

waar de verhouding ω'/ω eene complexe grootheid is, wier imaginair gedeelte wij positief aannemen, dan is het bekend, dat deze reeks absoluut convergeert, zoodra het geheele getal $n > 2$ is. Veranderen wij het geheele getal n in een willekeurig bestaanbaar getal > 2, dan blijft de reeks convergent; eene bepaalde waarde kan echter niet aan de som der reeks worden toegekend, zoolang de amplitude van elken afzonderlijken term nog niet op de eene of andere wijze is vastgesteld. Ten einde deze amplitude ondubbelzinnig te bepalen,

trekken wij in het vlak, dat het netwerk met de hoekpunten $m\omega + m'\omega'$ bevat, eene rechte lijn of doorsnede, leidende van het punt 0 naar ∞ en gaande door de punten ω, 2ω, 3ω, ... Wij zullen dan, wanneer eens voor al de amplitude θ van den vector ω is vastgesteld, onder de amplitude van $m\omega + m'\omega'$ verstaan den hoek θ, vermeerderd met den hoek, waarover de doorsnede in positieve richting moet worden gedraaid, totdat deze met den vector $m\omega + m'\omega'$ samenvalt. Ten gevolge van deze afspraak zal nu met iedere bestaanbare waarde van $a > 2$ overeenkomen eene bepaalde waarde van de som der reeks, buitendien is het gemakkelijk in te zien, dat hare convergentie en hare eenwaardigheid niet aangetast worden, als de bestaanbare exponent a door eene complexe grootheid $z = x + iy$ wordt vervangen, mits $x > 2$ is.

Derhalve mogen wij stellen

$$Z(z;\, \omega, \omega') = Z(z) = \Sigma' (m\omega + m'\omega')^{-z}$$

en zijn daardoor gekomen tot eene eenwaardige functie $Z(z)$, voorloopig alleen bestaande in dat gedeelte van het z-vlak, waar $x > 2$ is.

Men zal dadelijk opmerken, dat het stelsel van waarden, hetwelk men de aldus bepaalde functie kan doen doorloopen, zeer stellig afhangt van de afspraak, die omtrent de amplitude van $m\omega + m'\omega'$ werd gemaakt. Het is alleen voor positieve geheele waarden van $z > 2$, dat deze afspraak van geen invloed hoegenaamd is.

De vraag doet zich nu voor of de functie $Z(z)$ kan worden voortgezet over de grens van het gebied, waarin zij oorspronkelijk door de dubbel oneindige reeks is bepaald. Deze vraag kan bevestigend beantwoord worden; inderdaad het zal blijken, dat door de reeks in eene bepaalde integraal te doen overgaan, de verlangde voortzetting onmiddellijk kan worden verkregen.

Laten 2ω en $2\omega'$ vormen een paar primitieve perioden van eene elliptische functie pu en stel

$$\psi(u) = pu - \frac{\pi^2}{4\,\omega^2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \dfrac{\pi\, u}{2\,\omega}}\,.$$

Dan beschouwen wij de integraal

$$I = \frac{1}{2\,\pi\, i} \int\limits_L \frac{\psi(u)}{u^{z-1}}\, du$$

en nemen deze integraal langs eene lus L, die begint en eindigt in $u = \infty$, die in positieve richting om $u = 0$ gaat en die de punten ω, 2ω, 3ω, . . . insluit, waarbij wij het dubbele, rechtlijnige gedeelte der lus zoo dicht mogelijk samentrekken langs de rechte lijn 0, ω, 2ω . . . Met de beperking, dat het bestaanbare gedeelte van $z > 2$ is, volgt er uit de toepassing van de stelling van CAUCHY, dat de integraal I eenvoudig gelijk is aan de negatieve som der residuen, die overeenkomen met de polen β van $\psi(u)$. Want deze polen vormen het stelsel der singuliere punten, die de integraal bezit in het gebied buiten de lus.

Daar nu in het algemeen

$$\beta = 2m\omega + 2m'\omega' ,$$
$$\pm m = 0, 1, 2, \dots$$
$$\pm m' = 1, 2, \dots$$

komen wij tot het besluit

$$I = -\frac{1}{2\pi i}\sum_\beta \int \frac{\psi(u)}{u^{z-1}}\,du = -\frac{1}{2\pi i}\sum_\beta \int \frac{du}{u^{z-1}(u-\beta)^2} =$$

$$= (z-1)\sum_\beta \frac{1}{\beta^z} = \frac{1}{2^z}(z-1)\Sigma'(m\omega + m'\omega')^{-z} .$$
$$\pm m = 0, 1, 2, \dots$$
$$\pm m' = 1, 2, \dots$$

De bovenstaande dubbele reeks verschilt nog van die, welke diende om $Z(z)$ te bepalen, omdat zij niet bevat de termen der enkelvoudige reeks

$$\Sigma'(m\omega)^{-z} .$$
$$\pm m = 1, 2, \dots$$

Daarom komt er, wanneer wij deze reeks door de gelijkwaardige uitdrukking $(1 + e^{-\pi i z})\,\omega^{-z}\,\zeta(z)$ vervangen,

$$I = \frac{1}{2^z}(z-1)\left[Z(z\,;\,\omega,\omega') - (1 + e^{-\pi i z})\,\omega^{-z}\,\zeta(z)\right] .$$

Wij zullen nu trachten om de integraal I op andere wijze uit te

drukken. De functie $\psi(u)$ kan in eene goniometrische reeks worden ontwikkeld. Volgens eene bekende formule hebben wij

$$\psi(u) = -\frac{\eta}{\omega} - \frac{2\pi^2}{\omega^2} \sum_k \frac{kq^{2k}}{1-q^{2k}} \cos \frac{\pi uk}{\omega},$$

$$\left(q = e^{\frac{\pi i \omega'}{\omega}}\right)$$

en kunnen tengevolge van de omstandigheid, dat langs den integratieweg de verhouding u/ω bestaanbaar blijft, in de integraal I de functie $\psi(u)$ door de cosinusreeks vervangen. Zoo geraken wij tot eene reeks van integralen, elk van de gedaante

$$J_k = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{1}{u^{z-1}} \cos \frac{\pi u k}{\omega} du .$$

Altijd aannemende, dat het bestaanbare deel van $z > 2$ is, vinden wij met behulp van de gebruikelijke integratie-methoden

$$J_k = -e^{-\pi i z} \cos \frac{\pi z}{2} \frac{1}{\Gamma(z-1)} \left(\frac{\pi k}{\omega}\right)^{z-2},$$

waaruit volgt

$$I = 2 e^{-\pi i z} \cos \frac{\pi z}{2} \left(\frac{\pi}{\omega}\right)^z \frac{1}{\Gamma(z-1)} \sum_k \frac{q^{2k}}{1-q^{2k}} k^{z-1} .$$

Deze vergelijking in verband brengende met de voorafgaande hebben wij eindelijk

$$Z(z; \omega, \omega') = (1 + e^{-\pi i z}) \omega^{-z} \zeta(z) +$$

$$+ \frac{2}{\Gamma(z)} \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^z e^{-\pi i z} \cos \frac{\pi z}{2} \sum_k \frac{q^{2k}}{1-q^{2k}} k^{z-1} .$$

Nu hebben wij bij het afleiden dezer vergelijking voorop gesteld, dat het bestaanbare gedeelte van z grooter dan 2 was, maar daar het rechterlid eene eenwaardige functie van z voorstelt, holomorph in het geheele z-vlak, mogen wij deze vergelijking beschouwen als de eigenlijke definitie van $Z(z)$ en hebben dan daardoor het bestaan aangetoond van eene geheele transcendente functie, die slechts gedeeltelijk door de dubbel oneindige reeks wordt weergegeven.

De gelijkenis tusschen de functies $Z(z)$ en $(1+e^{-\pi iz})\,\omega^{-z}\,\zeta(z)$ is in het oogvallend. De eerste werd ontwikkeld uit het dubbel oneindig stelsel $m\omega + m'\omega'$, de laatste ontstond geheel op dezelfde wijze uit het enkelvoudig oneindig stelsel $m\omega$. Wij kunnen daarom $Z(z)$ opvatten als eene uitbreiding van de functie $(1+e^{-\pi iz})\,\omega^{-z}\,\zeta(z)$, waarbij dan de verwantschap tusschen deze functies van denzelfden aard is als de verwantschap tusschen de elliptische en de enkelvoudig periodieke functies.

De waarden van $Z(z)$ opsporende, die overeenkomen met geheele waarden van haar argument, vinden wij in de eerste plaats, dat $Z(z)$, zich hierin gedragende als $(1+e^{-\pi iz})\,\omega^{-z}\,\zeta(z)$, nul wordt, zoodra z gelijk is of aan een positief oneven, of aan een negatief geheel getal > 1. Voor $z=0$ verkrijgt men

$$Z(0) = 2\,\zeta(0) = -1,$$

voor $z=1$ komt er

$$Z(1) = \lim_{\delta=0}\,(1-e^{-\pi i\delta})\,\omega^{-1}\,\zeta(1+\delta) = \frac{\pi i}{\omega}\,.$$

Wat positieve even waarden van z aangaat, hebben wij

$$Z(2n) = 2\,\omega^{-2n}\,\zeta(2n) + \frac{2}{\Gamma(2n)}\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{2n}(-1)^n \sum_k \frac{q^{2k}}{1-q^{2k}}\,k^{2n-1}\,,$$

en volgens deze formule voor $n=1$

$$Z(2) = \frac{\pi^2}{3\omega^2} + 4\,\psi(0) + \frac{4\,\eta}{\omega} = \frac{4\,\eta}{\omega}\,,$$

terwijl wij voor grootere waarden van n in het algemeen kunnen schrijven

$$Z(2n) = 2\,\omega^{-2n}\,\zeta(2n) + \frac{2^{2n}}{\Gamma(2n)}\,\psi^{(2n-2)}(0)\,.$$

Nu in aanmerking nemende de ontwikkeling

$$\wp u = \frac{1}{u^2} + \sum_n \frac{\lambda_n}{2n}\cdot\frac{u^{2n-2}}{(2n-2)!}\,,$$

waarin de eerste coëfficiënt λ_1 nul is, en de andere λ's zekere be-

kende veeltermen in de invarianten g_2 en g_3 beteekenen, leiden wij daaruit af

$$\psi(u) = \sum_n u^{2n-2} \left[\frac{\lambda_n}{2\,n} \cdot \frac{1}{(2n-2)!} - 2\,\zeta(2n) \frac{2n-1}{(2\omega)^{2n}} \right]$$

en

$$\psi^{(2\,n-2)}(0) = \frac{\lambda_n}{2n} - \frac{2}{(2\omega)^{2n}} \Gamma(2n)\,\zeta(2n) \; ,$$

zoodat wij vinden

$$Z(2n) = \frac{2^{2n}\,\lambda_n}{(2n)!} \; .$$

Ten einde eene uitdrukking voor de getallen E_n van HURWITZ te verkrijgen, nemen wij

$$\omega = 1,\; \omega' = i,\; \alpha = 2 \int_1^\infty \frac{d\,s}{\sqrt{4\,s^3 - 4\,s}} = 2{,}622057\ldots ,\; g_2 = 4\alpha^4,\; g_3 = 0 \, .$$

In dit bijzonder geval hebben wij

$$\lambda_{2n+1} = 0 \;, \qquad \lambda_{2n} = \alpha^{4n} E_n \;,$$

waar E_n is een positief rationaal getal, dat voldoet aan de betrekking

$$E_n = \frac{(4n)!}{(2\alpha)^{4n}} Z(4n\,;\,1,\,i) \;,$$

welke betrekking blijkbaar volkomen analoog is aan de bekende formule voor de Bernoulliaansche getallen

$$B_n = \frac{(2n)!}{(2\pi)^{2n}} (1 + e^{-2n\pi i})\,\zeta(2n) \; .$$

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt voor het verslag aan Mededeeling N°. 50 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden getiteld: „*Standaard gasmanometers.*" *(Nauwkeurigheidspiëzometers met veranderlijk volume voor gassen.)*

§ 1. *Doel.* Het maken van verdere vorderingen in de kennis van de wetten, die aan de toestandsvergelijkingen van den gasvormigen en den vloeibaren aggregaatstoestand ten grondslag liggen, is in hooge mate afhankelijk van nauwkeurige bepalingen met volkomen zuivere gassen en met mengsels daarvan in geheel bekende verhoudingen. Het komt bij die bepalingen aan op het meten van

druk en volume van een bepaalde hoeveelheid gas bij standvastige temperaturen. Wat de drukmetingen betreft is in den te voren beschreven verkorten [1]) open standaardmanometer een hulpmiddel gegeven om eene hooge nauwkeurigheid te bereiken. In het volgende worden piëzometers beschreven, in welke (bij temperaturen boven het vriespunt van kwik) de verhouding van het volume van een door kwik afgesloten en tot verschillende drukkingen samengeperst gas in verhouding tot het volume, dat dit bij 0° en 760 mm. zou innemen, (het *normaal volume*), eveneens met groote nauwkeurigheid kan worden afgelezen. Deze toestellen maken het mogelijk bij temperaturen (boven de zooeven genoemde grens), die voldoende standvastig kunnen worden gehouden om metingen met den verkorten open manometer te veroorloven, de isothermen voor het gas tot op een 5000ste te bepalen.

Worden de piëzometerbuizen met een standaard gas gevuld, van hetwelk men de toestandsvergelijking voor gewone temperaturen met behulp van den open manometer heeft vast gesteld, of heeft men hunne aanwijzingen onafhankelijk van eene constantenbepaling onmiddellijk met den open manometer vergeleken, zoo kunnen zij omgekeerd ook gebruikt worden om den laatste te vervangen bij metingen, die moeten afloopen in korteren tijd dan noodig is om den verkorten open standaard manometer bij hooge drukkingen af te lezen.

Op deze wijze wordt door mij gehandeld bij een sedert lang aangevangen onderzoek over de isothermen van waterstof (waarbij die van het sedert ontdekte argon en helium natuurlijk zullen worden opgenomen) alsmede van verschillende gasmengsels bij lage temperaturen (tot het verkrijgen en standvastig houden waarvan het cryogeen laboratorium werd ingericht. [2])) De temperatuur, bij welke deze isothermen bepaald moeten worden, zoo standvastig te houden, dat niet in den tijd noodig voor eene bepaling met den open standaard manometer kleine schommelingen of veranderingen voorkomen, wier invloed op den te meten druk de fouten der instelling overtreft, zou zeer moeilijk zijn. Het lag dus voor de hand den druk in de met gas bij lage temperatuur gevulde piëzometers van constant volume, (over wier inrichting en gebruik een volgende mededeeling zal handelen), te meten met behulp van gesloten manometers, die zelf met den open manometer vergeleken worden, en voor die gesloten manometers een constructie te bedenken, door welke zij in gevoeligheid

[1]) Zitt. Versl. 29 Oct. '98. Comm. fr. the Physical Laboratory at Leiden, N°. 44.

[2]) Zitt. Versl 29 Dec. '94. Comm. Phys. Lab. Leiden, n°. 14 de middelen voor nauwkeurige meting der lage temperaturen zijn behandeld in Zitt. Versl. 30 Mei en 27 Juni '96, Comm. Phys Lab. Leiden. no 27.

en vertrouwbaarheid niet al te zeer bij den verkorten open standaardmanometer achterstaan.

Om de aanwijzingen der piëzometers of manometers zoo betrouwbaar mogelijk te maken zijn de glazen buizen, in welke het gas wordt samengeperst, zoo wijd genomen als met het verkrijgen van een voldoend weerstandsvermogen en met eene niet al te lastige behandeling vereenigbaar scheen. De kans dat een merkbaar deel van het gas, al is het dan ook in uiterst kleine belletjes, bij het opstijgen van het kwik aan de wanden mocht blijven hangen, en de invloed van een afwijkend gedrag van de gaslagen aan het oppervlak van het glas, wordt geringer naarmate de buis wijder is. Ook maakt de meer regelmatige vorm van den meniscus in wijdere buizen de bepaling van het door dezen begrensde volume scherper en den invloed van capillaire storingen op de drukmeting kleiner.

Elke manometerbuis kan worden schoongemaakt en opnieuw gevuld zonder aan de eensverrichte constanten bepaling afbreuk te doen. Behalve voor het gebruik als manometer is dit van belang, omdat men dus, zoo men beschikt over twee gelijke stellen manometerbuizen van de te beschrijven soort, twee gassen of gasmengsels, wier isothermen men wenscht te vergelijken gelijktijdig onder denzelfden druk kan samenpersen en door de gassen in beide stellen te verwisselen eene differentiaalmethode kan toepassen, bij welke de fouten, die nog aan de toestellen eigen mochten zijn, voor het grootste deel geëlimineerd worden.

De inrichting van de gesloten manometers is verder van dien aard, dat men het normaal volume niet alleen voordat men overgaat tot de metingen, die onder druk geschieden, maar telkens wanneer men dit wenscht zeer nauwkeurig kan bepalen. De met gas gevulde manometerbuis kan daartoe uit den toestel genomen worden, in een ruimte van standvastige temperatuur gebracht worden, om het verschil in druk van het afgesloten gas met de atmosfeer met in achtneming van de capillaire neerdrukking te bepalen, en kan zonder verontreinigd te zijn weder in den toestel geplaatst worden, terwijl de hoeveelheid afgesloten gas bij deze bewerkingen niet de minste verandering ondergaat. Ook de noodige gegevens voor correctiën kunnen met groote nauwkeurigheid worden bepaald.

Eindelijk is er voor gezorgd, dat het kwik in den toestel slechts met zorgvuldig schoongemaakt glas of ijzer en met verharde kit of kurk in aanraking komt. Dientengevolge blijven de menisci in de manometerbuizen, zoolang men deze in den toestel laat, onberispelijk.

Men heeft op grond van dit alles het recht den te beschrijven

toestel wanneer hij als gasmanometer gebruikt wordt, een standaard manometer te noemen.

§ 2. *Algemeene inrichting.* De toestel thans in het Leidsche laboratorium in gebruik — bij de inrichting waarvan mij achtereenvolgens de Heer LEBRET en in 't bizonder de Heer SCHALKWIJK, beide adsistenten, en de Heeren CURVERS en FLIM, instrumentmakers, aan wie allen ik hier gaarne mijn dank breng, terzijde stonden — is bestemd voor metingen met 4 piëzometers tusschen 4 en 64 atmosferen. Hij bevat, zoo hij voor drukmetingen dient, gelijk op de bijgaande Plaat I is afgebeeld vier naast elkaar geplaatste gesloten manometers, op elk van welke een bepaald gebied van drukking, 4—8, 8—16, 16—32, 32—64 atmosf. wordt afgelezen, terwijl elke volgende manometer met elken voorgaande een klein gebied van drukkingen gemeen heeft, waardoor doelmatige aansluiting en onderlinge controle wordt verkregen. De piëzometerbuizen zijn in persbussen geplaatst, die elk afzonderlijk met den toestel in welken men den druk wil meten, en onderling in verband kunnen worden gebracht.

Het geheel is in den regel op een vaste plaats opgesteld. Van de toestellen waarin men den druk wil meten, wordt deze naar den manometer overgebracht door een nauwe met samengeperst gas gevulde buis. Deze methode heeft voor een laboratorium als het Leidsche vele voordeelen.

De keuze der trappen van drukking houdt verband met de splitsing in stukken van 4 atmosferen van den tot 60 atmosf. loopenden open standaard manometer, bij welken de gesloten manometer ook als hulptoestel dient om, op de in Comm. n°. 44 uiteengezette wijze, tot hoogeren druk dan 60 atmosf. op te klimmen.

Daar de gesloten manometer voor de volgende trap volgens hetzelfde beginsel geconstrueerd nog niet gereed is, (deze vordert een persbus van grootere wanddikte en inhoud dan de reeds aanwezige) wordt er voor hoogere drukkingen dan 64 atmosf. gebruik gemaakt van gesloten manometers van eenvoudiger constructie. [1])

Het onderling controleeren der verschillende gesloten manometers zal, evenals de metingen verricht om de nauwkeurigheid van den verkorten open standaardmanometer op de proef te stellen door dezen te splitsen in twee gelijke deelen, die met elkaar of tegelijkertijd met een of twee gesloten manometers in evenwicht worden gebracht, beschreven worden bij de mededeeling van de met de toestellen verrichte waarnemingen.

§ 3. *De piëzometer- of manometerbuizen.* Deze zijn van Jena-

---

[1]) Zie VERSCHAFFELT, Diss. Leiden 1899.

normaalglas vervaardigd en herinneren wat den algemeenen vorm betreft aan het type van CAILLETET (zie Pl. I. fig. 3 en 4). Daar van elke manometerbuis het gebied der drukkingen zich, (om te verkrijgen, dat de gevoeligheid op de verschillende deelen der schaal niet veel uiteen loopt), slechts zoover moet uitstrekken, dat de hoogste druk, op welken in die buis kan worden ingesteld, het dubbele bedraagt van den laagsten, is aan het boveneind van den steel een wijder reservoir geblazen, van nagenoeg denzelfden inhoud als de verdeelde steel.

De diameters der afleesbuizen, (zie fig. 3 en 4) zijn voor de vier manometerbuizen 8, 6, 4 en 3 m.M. De diameters der bovenreservoirs en de wanddikten der afleesbuizen zoowel als die van de bovenreservoirs zijn in overeenstemming daarmede gekozen. (zie fig. 6).

Een zeer nauwkeurige bepaling van het volume van het afgesloten gas is mogelijk, doordat aan het bovenreservoir als bij de piëzometers van AMAGAT, een zeer fijne capillair van bekenden inhoud (middellijn ongeveer 0,3 m.m.) is aangebracht (e_3 zie fig. 7).

Na het afsmelten kan men uit de lengte van het onveranderd gebleven deel van de capillair en door schatting van het volume van het conische deel, bij het afsmelten gevormd, den geheelen inhoud daarvan tot een bepaald merkteeken berekenen. De fout, die op deze wijze over kan blijven, is geheel te verwaarloozen.

Oorspronkelijk is aan de capillair ter plaatse waar deze wordt afgesmolten, een wijdere capillair e' (fig. 7) en daaraan een kraantje vastgesmolten, met behulp waarvan men de buis met de luchtpomp kan verbinden, vloeistoffen in de manometerbuis kan opzuigen, droge lucht kan toevoeren, enz., terwijl het kraantje in 't bijzonder ook bij het calibreeren dienst doet.

Is de buis gedroogd en gereed om gevuld te worden zoo wordt zij juist bij de aanzetplaats van de wijdere aan de nauwe capillair afgesmolten. Moet de buis later opnieuw worden schoongemaakt, hetgeen zonder openen en doorzuigen van vloeistof slechts gebrekkig kan geschieden, of wil men de buis opnieuw calibreeren, zoo wordt de fijne punt afgevijld en daar ter plaatse wederom een buis als de vroegere afgesmolten buis aangezet. Op deze wijze gaat bij elke bewerking slechts een paar millimeter van de afsmeltcapillair e verloren en kan dezelfde manometer voor talrijke serieën van metingen gebruikt worden voor het noodig is een nieuwe afsluitcapillair aan het bovenstuk te smelten. Geschiedt dit laatste dan kan men niet meer van het eene volume van het reservoir op het andere door eene onbeteekenende en volkomen zeker aan te brengen correctie overgaan, gelijk het geval is zoolang men dezelfde afsluitcapillair behoudt.

De verdeelde steel c is uit een met zorg gekozen, volkomen rechte

en nagenoeg cylindrische buis vervaardigd. De daarop aangebrachte verdeeling omvat 50 c.M. en strekt zich aan weerszijden nog eenige centimeters verder uit, ten einde vast te kunnen stellen, dat de diameter van de buis in de nabijheid van 0 en 50 nog geen bijzondere verandering vertoont. Een grootere lengte dan 50 cM. scheen met het oog op de noodzakelijkheid om de geheele lengte op een zelfde standvastige temperatuur te houden niet wenschelijk. De deelstrepen zijn op afstanden van 1 mM. geplaatst en de aflezingen worden met behulp van een kathetometer verricht.

Het is daarbij van belang dat de geheele buis zuiver verticaal staat. Er wordt daarom voor gezorgd dat steel en reservoirs van de manometerbuis goed gecentreerd zijn, zij wordt later zuiver gecentreerd in de stalen overpijpen, *O* (fig. 3 Pl. I), terwijl de geheele toestel met het paslood verticaal wordt gesteld. (Zie ook § 5).

De afleesbuis is door een wijder deel, *b* fig. 3, verbonden met het benedenreservoir *a*. De manometerbuis wordt met dit verwijde deel gekit [1]) in de overpijp *O*, welke daartoe over het bovenreservoir moet kunnen worden geschoven. De uitwendige diameter en wanddikte van het wijdere deel wordt dus bij ieder der buizen iets grooter genomen dan die van het bovenreservoir, en de doorboring van de bijbehoorende overpijp zooveel grooter, dat tusschen het glas en de overpijp een dun laagje kit (0,5 mM. circa) plaats kan vinden.

Het benedenreservoir *a* is evenals bij de manometers van het type van CAILLETET en AMAGAT dunwandig. De manometerbuis eindigt beneden echter op andere wijze; zij is nl. voorzien van een *U*-vormig buisje, dat plaats vindt onder het beneden reservoir, en waarvan het met het reservoir verbonden been *f* met eene verdeeling is voorzien. Met het aanbrengen van dit buisje wordt beoogd het normaal volume, gelijk in § 1 werd gezegd, niet alleen vooraf, maar telkens wanneer men dit wenscht nauwkeurig te kunnen bepalen of controleeren. Men brengt nl., zooals CAILLETET aan de hand heeft gedaan, voordat men tot het vullen met gas overgaat in het benedenreservoir in hellenden stand eene hoeveelheid kwik, voldoende om dit buisje te vullen. Wanneer de manometerbuis in hellenden stand met het gas gevuld is, laat men dit kwik, door aan de manometerbuis den verticalen stand te geven, in het *U*-buisje stroomen. Door dan, wanneer de buis van den vullingstoestel is los gemaakt, met den kathetometer den stand van het kwik in het verdeelde en gecalibreerde been *f* af te lezen, kan

[1]) In sommige gevallen, wanneer men bijv. de piëzometerbuis wil verwarmen, kan het wenschelijk zijn de piëzometer niet in te kitten maar door pakking in de overpijp op te sluiten. Daar wij hier echter voornamelijk het gebruik als gasmanometer op 't oog hebben, behoeven wij daarbij niet stil te staan.

men het volume van het afgesloten gas bepalen, terwijl het niveau verschil met het andere been g den overdruk boven den barometerstand aangeeft. En wel zal deze bepaling met groote nauwkeurigheid kunnen geschieden, omdat aan de beide beenen van het manometertje een middellijn van 8 m.M., gegeven kon worden, en de correctie voor de capillaire neerdrukking uit den vorm der menisci dus zeer goed kan worden bepaald.

De lengte van het U-buisje biedt een genoegzame speling aan om bij verandering van temperatuur en barometerstand, de hoeveelheid gas ook steeds afgesloten te houden.

De eigenaardige stand van het U-buisje ten opzichte van de manometerbuis veroorlooft verder nog onder het beneden reservoir plaats te vinden voor het buisje, h, dat bij de verschillende bewerkingen van luchtledig pompen met de kwikluchtpomp, vullen met zuiver gas en afsluiten van een bepaalde hoeveelheid gas, een belangrijke rol speelt. Dit buisje h is schuin naar beneden en terug gebogen en aan 't eind voorzien met een geslepen tapje, dat past in een aan de geleiding van de kwikluchtpomp en de gasontwikkelingstoestellen vastgesmolten geslepen dopje.

Door dit buisje kan de piëzometerbuis (na te voren schoon gemaakt, gedroogd, bij de afsluitcapillair van het bovenreservoir afgesmolten en in de overpijp gekit te zijn), achtereenvolgens luchtledig gepompt en met gas gevuld worden, terwijl men, door haar om de as van dit tapje in haar geheel te draaien, het kwik uit het beneden reservoir in het U-buisje kan laten stroomen en zoo het gas volkomen zeker kan afsluiten, waarna men de buis van de gasontwikkelingstoestellen kan scheiden. Het spreekt van zelf, dat de beschreven bewerking, daar de manometer reeds met de overpijp bezwaard is, met overleg moet geschieden om spanningen te vermijden, door welke het buisje h zou kunnen afknappen.

Ten einde herstellingen van het U-buisje, die noodig mochten worden, gemakkelijker te kunnen verrichten, zijn de beenen er van verbonden door een nauwer buisje dat gemakkelijk recht gebogen en na het uitvoeren der herstelling weder terug gebogen kan worden, zonder dat het gecalibreerde buisje iets te lijden heeft.

§ 4. *De persbussen en de kranen.* (Pl. I. fig. 1, 2, 3). De met gas gevulde en door kwik in de U-buisjes gesloten manometerbuizen worden in de persbussen A gebracht, nadat deze tevoren tot boven toe met kwik zijn gevuld. Ten einde het intreden van lucht in het U-buisje onmogelijk te maken, zorgt men dat het kwik uit dit buisje uitstroomt, (door het manometerreservoir te verwarmen) op het oogenblik dat de uitmonding ervan onder het kwikoppervlak

in de persbus gedompeld wordt. Bij het sluiten van de persbus door de overpijp, in welke de manometerbuis is vastgekit, drijft het kwik, verplaatst door het in de persbus passend deel van de overpijp, alle lucht voor zich uit. Het overtollige kwik ontwijkt verder totdat door het aanschroeven van de moer N afsluiting op de pakkingring p verkregen is. Dan bevindt zich het reservoir van de manometerbuis in een ook later steeds uitsluitend met kwik gevulde ruimte. Men kan dus de manometerbuis uit den toestel nemen zonder dat zij met een andere vloeistof dan kwik in aanraking komt, iets wat veel bezwaar oplevert doch niet te vermijden is, wanneer men, als veelal geschiedt, op het kwik in de persbus een andere vloeistof perst.

Het is wenschelijk over een grooter aantal manometerbuizen met overpijpen te beschikken om achtereenvolgens verschillende vooraf gereedgemaakte piëzometers in de persbussen te kunnen plaatsen.

De 4 persbussen van den toestel op Pl. I bestaan uit stevig getrokken ijzeren buizen, met aangewelde tapstukken aan beide einden [1]). Zij zijn in een gemeenschappelijk voetstuk V geplaatst, in welks inkepingen zij met zeskant gevijlde deelen der beide tapstukken passen, terwijl zij worden opgesloten door eene sluitplaat, in welke eveneens inkepingen zijn gevijld. Deze inkepingen omvatten samen met die in het statief de zeskante tappen, gelijk fig. 1 Pl. II zonder nadere verklaring voldoende aangeeft. Het is dus gemakkelijk elk der persbussen op zichzelf in den toestel te plaatsen of daaruit te nemen, terwijl de bussen met het voetstuk een geheel vormen en als in een grooten moersleutel gevat zijn, dien men stevig genoeg kan vasthouden om niet het bezwaar te ondervinden, dat zich anders zoo dikwijls voordoet, wanneer men met behulp van een moersleutel met langen staart de moer van een persbus met kracht wil aanzetten.

Het geheele voetstuk is in een kwikbak K geplaatst.

De persbussen hebben op zichzelf den vorm van aan beide zijden open buizen. Men ondervindt bij het schoonmaken van het binnenoppervlak dus niet de last, die bij den gewonen vorm door den vasten bodem wordt opgeleverd. Aan de benedenzijde worden de persbussen gesloten door soortgelijke sluitstukken L als aan het boveneinde, zij worden daardoor gekoppeld aan rechthoekig omgebogen stalen buizen l_1, l_2, l_3, l_4, die in kranen k_1, k_2, k_3, k_4 eindigen [2]), welke dienen om elken manometer (soms ook twee) telkens

---

[1]) Het uitboren van een staaf is zeer kostbaar en het is niet gemakkelijk kleine afgepaste stukken buis te verkrijgen van genoegzame wanddikte om ze met schroefdraad te kunnen voorzien en ze zeskant te kunnen afwerken.

[2]) De inrichting van dergelijk staalwerk is in Comm. n° 27 en n° 44 beschreven.

bij de drukleiding aan te koppelen of wel van deze af te sluiten al naarmate de druk, dien men wenscht te meten, valt binnen het gebied van dien manometer of niet. Die kranen zijn lager geplaatst dan de bovenrand van de persbussen om de buis en de bus gemakkelijk geheel met kwik te kunnen vullen; daar zij met kurkpakking voorzien zijn, kan het kwik door er langs in of uit te stroomen niet verontreinigd worden.

De druk wordt op het kwik in de persbussen overgebracht door kwik, hetwelk zich in de buizen s_1 bevindt.

De kranen van de verschillende persbussen zijn met een stel toeleidingsbuizen op een kranenbord vereenigd, dat (zie Pl. I fig. 1 en 2) tegen het voetstuk V is vastgeschroefd. Deze geheel met kwik gevulde toeleidingsbuizen verbinden de persbussen met

1°. een kwikreservoir R_1, hetgeen dient om kwik bij te vullen en om te zorgen, dat wanneer de toestel aan zich zelf wordt overgelaten bij verandering van temperatuur en barometerstand altijd een ruime overdruk in den toestel blijft, ook wanneer de kranen geopend mochten zijn. Dit reservoir is, wanneer drukbepalingen verricht worden altijd door de ijzeren kraan k_5 afgesloten.

2°. de hoofdbuis s_3 door welke de druk op het kwik in de buizen wordt overgebracht, en die eveneens door een ijzeren kraan k_6 kan worden afgesloten [1]).

De buizen s_1 worden geheel met kwik gevuld door ze luchtledig te pompen en dan uit R_1 er kwik in toe te laten; de kranen zijn als de vorige van kurkpakkingen voorzien.

Door de toeleidingsbuis s_3, die op den bodem van het stalen reservoir R_2 dompelt, wordt zooveel van het daarin bevatte kwik aangevoerd als noodig is om in de manometerbuizen het gas samen te persen. Op het kwik in dit reservoir wordt de te meten druk door samengeperst gas overgebracht. Om de correctie voortvloeiend uit het niveauverschil tusschen het oppervlak, waarop de te meten druk wordt uitgeoefend, β, en de top van den meniscus van het kwik in een der manometerbuizen δ_4, aan te kunnen brengen, is het noodig den stand van het kwik in reservoir R_2 te kennen. Deze wordt aangegeven door het peilglas P, dat naast het reservoir R_2 is aangebracht. Het bestaat uit een zeer dikwandige buis, die aan de einden is uitgetrokken en met stalen dopjes aan stalen capillairen,

---

[1]) Aan deze kranen behoefde niet zoo groote zorg te worden besteed als aan de stalen afsluitkranen der enkele manometers, op welke men volkomen moet kunnen vertrouwen, daar niet alle manometerbuizen aan den hoogsten druk mogen worden blootgesteld en dit bij doorlaten van het kwik het geval zou kunnen zijn.

t_1, t_2, als in Comm. N°. 44 beschreven, is voorzien, door welke boven en beneden de verbinding met het kwikreservoir R_2 (of wat hetzelfde is met de hevelbuis s_3) wordt tot stand gebracht. De kraan k_7 dient om het peilglas af te kunnen sluiten wanneer het reservoir luchtledig is gepompt en men door de buis s_3 kwik daarin wil laten toestroomen.

De zooeven genoemde correctie voor den verticalen afstand tusschen het niveau van het kwik in het peilglas (en het reservoir) en den meniscus in den afgelezen manometer, die bij vele manometrische metingen slechts zeer onzeker kon worden aangebracht, wordt hier met een kathetometer bepaald.

Naast het peilglas is nog een verdeelde schaal geplaatst, op welke men de aflezing onmiddellijk kan overbrengen. Men vergelijkt het niveau van de verdeelingen met behulp van den kathetometer met het niveau van de verdeelingen op de af te lezen manometerbuizen voor en na het aanbrengen van de watermantels m_1, m_2, m_3, m_4. Om het peilglas zijn ter bescherming van den waarnemer naar achteren en op zijde ijzeren platen, naar voren een dik spiegelglas aangebracht.

Een kranenbord met geleidingen, welke op de teekening Pl. I fig. 1 en 2 gemakkelijk te volgen zijn en dus wel geen bijzondere beschrijving behoeven, maakt verder bij het peilglas mogelijk:

1°. het afsluiten door k_9 van de geleiding, s_7, langs welke de druk door gecomprimeerd gas wordt overgebracht [1]).

2°. het aflezen van den druk (k_8 gesloten), die langs deze geleiding wordt overgebracht, op een hulpmanometer M, voordat men het samengeperste gas den druk in den meettoestel laat overbrengen, om te weten, welke manometer moet worden aangekoppeld.

3°. het willekeurig afsluiten of aankoppelen van den hulpmanometer, wanneer dit, terwijl drukmetingen geschieden, wenschelijk blijkt (door k_{10}).

4°. het luchtledig zuigen van de geleidingen (door k_9 of k_{11} voor het aankoppelen van s_7 en s_8) en het vullen van het reservoir R_2 met kwik langs k_6 (met k_5).

5°. het koppelen met den open standaardmanometer (door k_{11}).

Op de overpijpen O zijn, wanneer de toestel als manometer gebruikt wordt, bij λ (zie fig. 3) de bodems der waterbaden geschroefd, op welke de glazen waterbaden met caoutchouc zijn bevestigd. De temperatuur

[1]) Bijv. een buis die aansluiting geeft naar een toestel als die van Dr. Siertsema Comm. N°. 49, of een buis, die de manometers verbindt met de in een andere zaal geplaatste piezometer voor bij lage temperatuur samengeperste gassen.

wordt door circulatie [1]) en met behulp van roerders r_1, r_2, r_3, r_4 standvastig gehouden, terwijl thermometers (niet in de figuur geteekend) veroorloven de temperatuur op verschillende hoogten te bepalen.

De roerders worden gedragen door het statief S, hetgeen zoo is ingericht, dat het ook gemakkelijk verwijderd kan worden.

§ 5. *Eenige opmerkingen over schoonmaken, inkitten en vullen.* Het schoonmaken der buizen is van groot belang. Alleen wanneer dit met bijzondere zorg geschiedt, is het mogelijk dat de menisci steeds onberispelijk blijven. Wat de maatregelen betreft om dit te verzekeren, kan ik verwijzen naar Comm. N°. 27. Het verdient echter vermelding, dat het niet mogelijk zou zijn, om deze manometerbuizen zonder bijzondere voorzorgen met salpeterzuur enz. uit te koken. In de eerste plaats is de wand op vele plaatsen zeer dik; de buizen zijn verder zeer lang en eindigen aan de eene zijde in een betrekkelijk nauw buisje, aan de andere zijde in een uiterst nauw capillair, door welke zij nagenoeg zijn afgesloten. De moeilijkheid, welke hieruit voortvloeit, werd overwonnen door de buizen, als in fig. 2 Pl. II is aangegeven, te brengen in tot dit doel vervaardigde kookbuizen van gewone wanddikte, in welke de tot het schoonmaken dienende vloeistof, die dan tevens de aan beide zijden niet geheel afgesloten manometerbuis vult, verhit wordt, totdat deze ook binnen de manometerbuis begint te koken.

Om de manometerbuis wordt een platinadraad geslingerd, die het aanraken van manometerbuis en kookbuis voorkomt, en dient om de manometerbuis uit de kookbuis te lichten.

Bij het inkitten van de manometerbuizen in de overpijpen, moet er voor gezorgd worden dat de assen van beiden volkomen samenvallen. Het bleek wenschelijk voor dit doel bijzondere mallen te maken, in welke de buis en de overpijp worden vastgezet. Zie fig. 3 Pl. II.

Op het met schroefdraad voorziene uiteinde λ van de overpijp, wordt een messing buis geschroefd, waarin twee venstertjes e zijn uitgesneden en waarin de steel van de manometerbuis door de in tweeën gesneden houten stop h kan worden vastgezet. Over het breedere benedendeel van de overpijp en bij λ sluitend om de eerstgenoemde buis, schuift men de buis bestaande uit een nauwer en wijder stuk, in welke bij b, d en eveneens bij e venstertjes zijn gesneden. Door een nauwsluitende ring bij f centreert men beide buizen verder op elkaar.

---

[1]) Over welke ik hier niet zal uitweiden. Worden de piëzometers bij andere temperaturen gebruikt zoo omgeeft men ze met dampmantels (of vloeistofmantels verwarmd door dampmantels).

In het wijde uiteinde der tweede buis kan dan door een eveneens in tweeën gesneden houten stop bij *a* het benedenreservoir van de manometerbuis worden vastgezet.

Het inkitten geschiedt nu als volgt: De manometerbuis wordt verwarmd tot even boven 't smeltpunt van de kit, die in een dun laagje over de buis wordt uitgebreid. Ondertusschen wordt ook het stalen stuk met de aangeschroefde koperen buis tot ongeveer dezelfde temperatuur verhit. De manometerbuis wordt dan (in omgekeerden stand van fig. 3) in het stalen stuk geschoven, de tweede buis er over geschoven en de halve houten stoppen op hunne plaats gebracht. Op deze wijze wordt de manometerbuis juist gecentreerd en de ruimte tusschen manometerbuis en overpijp geheel met kit gevuld. Door de venstertjes *e* giet men dan kit bij. Is deze gestold, dan keert men den toestel om (stand als in figuur 3) zoodat het glazen reservoir komt te rusten op het kraagje *c* van doorgezakte kit. De overtollige kit wascht men met benzol weg.

Wat het vullen met zuivere waterstof betreft kan ik verwijzen op Comm. N°. 27, wat het draaien van de manometerbuis om de as van het buisje *h*, ten einde de afsluiting van het gas door vooraf in het reservoir gebracht kwik tot stand te brengen op § 3 boven.

§ 6. *Calibratie, inhoudsbepaling en meting van het normaalvolume.* Om de verdeelde buizen te calibreeren en de inhouden der reservoirs te bepalen, wordt aan de afsluitcapillair een wijder buisje met glazen kraan gesmolten. Aan de andere zijde van de kraan eindigt het kraanbuisje in een fijne punt. De buis wordt geheel met kwik gevuld. De calibratie en inhoudsbepaling geschiedt door weging van het kwik dat men uit laat stroomen. Ik zal over deze bewerkingen en de daarbij noodige correctiën niet uitweiden daar zij beter bij de mededeeling der verrichte waarnemingen besproken kunnen worden, doch alleen vermelden, dat de bedoelde bewerkingen zeer bespoedigd en tot een hooge mate van nauwkeurigheid opgevoerd zijn, door de buis te plaatsen in een dubbelwandige met dik vilt bekleede roodkoperen kast, in binnen- en buitenwand voorzien met spiegelruiten om over de geheele lengte der verdeelingen van de buis aflezingen te kunnen verrichten (zie Pl. II fig. 4), tusschen de dubbele wanden van welke kast water werd gebracht, terwijl de gelijkmatigheid van de temperatuur met behulp van een roerder bevorderd werd.

De te calibreeren buis steunt op een houten ring en steekt met de aangesmolten steelverlenging door een in tweeën gesneden caoutchouc stop naar beneden uit. Een roodkoperen, met vilt bekleede en

met bajonetsluiting aan de kast bevestigde, dop beschermt ook de punt van de manometerbuis, uit welke het kwik stroomt, tegen temperatuurswisseling en kan gemakkelijk even worden weggenomen, telkens wanneer men weder eene hoeveelheid kwik uit de buis wil laten uitstroomen.

Wat de instelling op het normaalvolume betreft, deze geschiedt terwijl de manometerbuis is geplaatst in een dergelijke dubbelwandige kast als de zooeven besprokene (zie Pl. II fig. 5), doch in welke slechts kleine venstertjes behoefden te worden aangebracht, daar het alleen noodig is den stand van het kwik in de *U*-buisjes en van den thermometer af te lezen. Men verkrijgt door deze aflezingen en die van den standaardbarometer een volkomen scherpe bepaling van het normaalvolumen, hetgeen voor de vaststelling der isothermen van groot belang is.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt, namens den Heer N. QUINT GZN. een opstel aan, getiteld: „*Isothermbepalingen voor mengsels van chloorwaterstof en aethaan.*

Inleiding.

Bij den aanvang van dit onderzoek bestonden er weinige waarnemingen, geschikt tot eene toetsing van de theorie van Prof. VAN DER WAALS over 't gedrag van mengsels van twee stoffen. Alleen KUENEN had toen een aantal mengsels onderzocht en zijne waarnemingen met gemelde theorie in overeenstemming bevonden. Ten einde nu het materiaal op dit gebied te vermeerderen (waartoe sedert ook VAN DER LEE, VERSCHAFFELT, HARTMAN hebben bijgedragen) werden door mij onderzocht mengsels van chloorwaterstof en aethaan. De uitkomsten der isotherm-bepalingen en eene korte beschrijving der proeven laat ik hier volgen; nadere bizonderheden benevens eene berekening van volume-contractie enz. hoop ik weldra te publiceeren.

De stoffen.

Uit de theorie volgt, dat sommige mengsels bij condensatie bij eene bepaalde temperatuur vertoonen moeten het verschijnsel aangeduid als retrograde condensatie tweede soort. Dit verschijnsel had KUENEN niet kunnen waarnemen, daarom was het wenschelijk stoffen te kiezen, waarbij theoretisch althans het verschijnsel der r. c. II zich moest voordoen.

Zooals KUENEN in Phys. Soc. (13) 10, 1895 aangeeft is dit het

geval bij een aantal mengsels, wanneer van de stoffen, die gemengd worden, diegene, welke de hoogste dampdrukken heeft, ook tevens de hoogste kritische temperatuur bezit. Zoo viel dan de keus op chloorwaterstof en aethaan, daar ieder dezer stoffen tevens een gemakkelijk bereikbare kritische temperatuur en kritischen druk bezit.

Chloorwaterstof werd gemaakt door druppeling van geconcentreerd zwavelzuur bij zuiver zoutzuur, waaraan eenig ferrosulfaat was toegevoegd. Het aldus verkregen en later gedroogde gas was zeer zuiver, zooals blijkt uit de geringe drukvermeerdering (bij 21° ongeveer 0,2 atm.) bij de condensatie en de overeenstemming van de kritische gegevens met die van ANSDELL.

Tot het verkrijgen van aethaan werd natriumacetaat aan electrolyse onderworpen, het daarbij ontwikkelde gas bij lage temperatuur (circa — 50°) gecondenseerd, de dampphase verwijderd en uit de vloeistofphase een voorraad gas verzameld. Hoewel deze methode dezelfde is als die, welke KUENEN goede resultaten had verschaft, zoo mocht het mij niet gelukken, dit gas even zuiver te krijgen; dit $C_2 H_6$ vertoonde bij condensatie bij 21° eene drukvermeerdering van 1,4 atm. Daar evenwel de door mij waargenomen getallen (krit. temp. 31°,88; krit. druk 48,94 atm.) dicht kwamen bij die, welke KUENEN voor zijn aethaan gaf (krit. temp. 31,95 à 32,2; krit. druk 48,64 à 48,91) en bovendien aethaan moeielijk volkomen zuiver te krijgen is, zooals blijkt uit de waarnemingen van anderen (DEWAR, OLSZEWSKY en HAENLEN vonden resp. voor krit. temp. 35°, 34° en 34°,5 en voor krit. druk 45,2; 50,2 en 50 atm.), zoo besloot ik met het verkregen aethaan de waarnemingen voort te zetten.

De methode.

De samendrukbaarheid van de beide genoemde stoffen benevens die van een viertal mengsels (bereid in een geheel uit glas bestaand mengtoestel) werd vergeleken met die van droge, koolzuurvrije lucht bij temperaturen, die voor de beide stoffen en de mengsels telkens dezelfde waren. Het gas werd samengedrukt in een gecalibreerde Cailletet-buis, waarop zich eene mM. verdeeling bevond en waarvan 't dikwandige deel geplaatst was in een waterbad van circa 35 Liter. Nadat dit water op de verlangde temperatuur gebracht was, werd deze constant gehouden door middel van eenen wisselstroom, die twee in het bad geplaatste buizen met salmiakoplossing doorliep. Verder bevonden zich in dit bad de klos, die diende tot beweging van het electromagnetisch roerdertje in de Cailletet-buis en een door de waterleiding gedreven roerder.

De temperaturen tusschen 15° en 35° werden afgelezen op een thermometer, die in $^1/_{20}$° was verdeeld; de overige op thermometers, die eene verdeeling in $^1/_{10}$° hadden; telkens werden de thermometers gecontroleerd met behulp van een normaalthermometer, die aan de Reichsanstalt met den luchtthermometer vergeleken was.

De drukken werden berekend door gebruik te maken van de tabel, die AMAGAT voor de samendrukbaarheid van lucht geeft in Ann. de Ch. et de Phys. 6e serie 1893.

De resultaten.

Reeds bij de waarneming van het eerste mengsel bleek, dat het mij evenmin als KUENEN gelukken zou retrograde condensatie 2e soort waar te nemen. Kritische raakpunts- en plooipuntstemperatuur toch lagen zoo dicht bij elkaar, dat ik bijna geen onderscheid tusschen die temperaturen kon constateeren. Bovendien vertoonde zich ook bij deze mengsels het verschijnsel van een maximumdruk en eene minimum kritische temperatuur, waardoor het gebied, waar r. c. II mogelijk is, nog beperkt wordt (zie KUENEN, proeven over mengsels van N_2O en C_2H_6 enz. Zeitschr. für phys. Chem. XXIV, 4, 1897).

Die maximumdruk behoort hier ongeveer bij een $x = 0,44$ en die minimum kritische temperatuur bij een $x = 0,62$ (aethaan is als bijmengsel gedacht), zooals blijkt uit bijgaande graphische voorstelling, welke de ligging van plooipuntslijn, dampspanningslijnen der enkele stoffen en grenskrommen der mengsels aangeeft. Deze teekening, vervaardigd naar de in de tabellen voorkomende begin- en eindpunten der condensatie, heeft de volgende tabellen tot grondslag.

H Cl		C_2H_6		Mengsel I.	$x = 0,1388$	
t	p_a	t	p_a	t	p_a	p_b
14,55	38,03	13,2	32,21	13,7	40,42	42,33
21,3	44,25	21,3	38,75	21,3	48,11	49,97
30,23	53,82	25,4	42,19	25,4	52,74	54,48
41,45	68,47	30,23	46,92	30,23	58,36	59,93
51,3	84,13	31,88	48,94	41,45	74,37	75,26
				43,1	77,51	

Mengsel II. $x=0{,}4035$			Mengsel III. $x=0{,}6167$			Mengsel IV. $x=0{,}7141$		
t	p_a	p_b	t	p_a	p_b	t	p_a	p_b
14,1	45,72	46,94	14	43,96	45,83	14,5	42,18	44,60
21,2	53,36	54,25	21,3	51,64	53,18	21,3	49,08	51,10
25,4	58,42	59,19	25,4	56,55	57,57	25,4	53,87	55,25
30,23	64,80	65,11	27,25	59,15		27,33	56,49	56,92
30,43		65,30	27,25	59,80		27,37	56,84	
30,53	65,42							

De uitkomsten der isothermbepalingen zijn opgenomen in de tabellen A tot F; het volgende valt er nog over op te merken:

De getallen geven de werkelijke waarnemingen weer, zoodat correcties, die de graphische voorstelling der resultaten zou kunnen opleveren, niet zijn aangebracht.

De isotherm van 25°,4 voor HCl en die van 52°,5 voor mengsel II zijn niet medegedeeld, daar de eerste vermoedelijk geen vertrouwen verdiende en de laatste wegens het breken der Cailletetbuis niet bepaald kon worden.

Bij de gesplitste toestanden zijn ook meermalen de dan aanwezige dampvolumina gemeten; deze zijn echter minder nauwkeurig dan de totaalvolumina wegens de onzekerheid in de correctie, die voor den vloeistofmeniscus moet worden aangebracht. Alle volumina zijn uitgedrukt in 't theoretisch normaal volumen (zijnde 't vol. bij 0° en 1 atm. vermenigvuldigd met $(1+a)(1-b)$) als eenheid; bovendien zijn de volumina, waarbij voor 't eerst vloeistof zichtbaar wordt, onderstreept en die, waarbij juist de dampphase verdwijnt, dubbel onderstreept.

De drukken worden opgegeven in atmosferen; de fout er in zal, althans bij de lagere, zelden $^1/_{1000}$ te boven gaan.

A. Chloorwaterstof. $V_0 = 54{,}348$ cM³.

Temp.	Tot. Vol 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
14°,55	1890		38,03
	1738	1717	38,09
	1615	1584	38,09
	0902	0796	38,09
	0420	0258	38,14
	0190		38,21
	0189		38,25
21°,30	2157		37,18
	2149		37,25
	2122		37.58
	2105		37,81
	2086		38,01
	2065		38,23
	2043		38,46
	2023		38,69
	1897		40,24
	1885		40,38
	1804		41,45
	1792		41,64
	1780		41,81
	1710		42,74
	1686		43,07
	1615		44.
	44,16		1603
	44,25		1566
	44,47		0194
30°,23	2318		37,44
	2269		37,96
	2220		38,50

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk
30°,23 (vervolg)	2170	39,08
	2112	39,81
	2077	40,29
	2041	40,74
	1990	41,36
	1930	42,16
	1820	43,84
	1733	45,20
	1628	46,85
	1505	48,94
	1402	50,75
	1230?	53,82
	0219	53,95
	0207	54,10
41°,45	2347	39,32
	2200	41,14
	2069	43.05
	1951	44,78
	1840	46 64
	1712	48,88
	1581	51,17
	1431	54,64
	1261	58,47
	1148	61,20
	1027	64,18
	0913	66,96
	0830	68,47
	0239	68,63

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.	Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.
51°,3 krit.punt.	0414	84,13	52°,5	1986	47,05
52°,5	2706	37,22	(vervolg)	1807	50,34
	2546	39,08		1638	53,72
	2358	41,45		1450	58,28
	2168	44,14		1260	63,42
				1075	68,88

B. Aethaan. $V_0 = 54,491$ cM³.

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.	Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
13°,2	1968		32,21	25°,4	1822		37,02
	1818	1781	32,29		1599		39,19
	1599	1521	32,36		1414		40,88
	1321	1178	32,48		1265		42,10
	1032	0822	32,72		1255		42,19
	0725	0443	33,05		0880	0696	42,56
	0434	0072	33,53		0665	0362	42,89
	0387		33,71		0477	0067	43,29
	0368		33,89		0430		43,54
21°,3	1876		35,26	30°,23	1785		38,86
	1785		36,05		1599		40,86
	1692		36,91		1414		42 88
	1599		37.70		1228		44,88
	1506		38,38		1042		46,39
	1488		38,59		0949		46,90
	1479		38,66		0940		46,92
	1469		38,72		0930		46,94
	1464		38,75		0498		47,76
	0526	0173	39,76				
	0404		40,13				

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.	Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.
31°,38	0759	48,26	41°,45	1210	50,48
31°,63	0759	48,79	(vervolg)	1191	50,73
31°,63	0563	49,06		1172	51,05
31°,83	0669	48,95			
31°,86	0697	48,93	52°,5	1786	45,45
31°,88	0688	48,94		1767	45,64
krit.punt. 33°,73	0473	54,41		1749	45,87
				1730	46,14
41°,45	1785	42,13		1711	46,50
	1767	42,34		1526	49,73
	1748	42,63		1507	50,02
	1730	42,83		1489	50,26
	1711	43,10		1470	50,68
	1526	45,74		1228	55,47
	1507	45,99		1210	55,81
	1489	46,23		1191	56,11
	1470	46,52		1173	56,65
	1228	50,12			

C. Mengsel I. $V_0 = 54,989$ cM³.

$x = 0,1388$.

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.	Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
13°,7	2019		37,20	13°,7	1110	1031	40,96
	1957		37,86	(vervolg)	0868	0759	41,21
	1897		38,54		0617	0465	41,51
	1840		39,22		0348	0015	41,90
	1783		39,91		0217		42,13
	1725		40,41		0213		42,33
	1704		40,42				
	1548	1529	40,60	21°,3	2132		37,84
	1367	1324	40,72		2020		39,20
					1897		40,74

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
21°,3	1783		42,27
(vervolg)	1655		44,11
	1548		45,66
	1428		47,48
	1382		48,11
	1061		48,48
	0760	0642	48,86
	0450	0274	49,52
	0227		49,97
25°,4	2270		37,19
	2145		38,63
	2020		40,27
	1893		41,94
	1773		43,65
	1655		45,43
	1540		47,29
	1419		49,34
	1300		51,41
	1212		52,74
	0961	0907	53,10
	0643	0515	53,57
	0408	0216	53,96
	0236		54,48
30°,23	2369		37,'0
	2232		38,71
	2046		40,98
	1863		43,54
	1707		45,99
	1569		48,34
	1404		51,38
	1257		54,25
	1255		54,28
30°,32	1032		58,36
(vervolg)	0808	0742	58,78
	0479	0312	59,38
	0250		59,93
41°,45	2559		37,10
	2406		38,79
	2221		41,20
	2031		43,88
	1854		46,71
	1675		50,07
	1511		53,36
	1316		57,81
	1136		62,25
	0953		67,09
	0853		69,93
	0613		74,37
	0515		74,72
	0425		74,95
	0313		75,26
43°,1 pl. p. t.	0420		77,51
52°,5	2735		37,15
	2690		37,62
	2531		39,48
	2342		41,96
	2146		44,78
	1959		47,92
	1769		51,63
	1585		55,55
	1406		60,11
	1234		65,06
	1049		71,03
	0878		77,04

D. Mengsel II. $V_0 = 55,887$ cM³.
$x = 0,4035$.

Temp.	Tot Vol 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
14°,1	2116		36,29
	1918		38,51
	1745		40,63
	1573		42,84
	1398		45,11
	1345		45,72
	0949	0847	45,86
	0609	0404	46,10
	0282		46,94
21°,2	2241		36,55
	2056		38,67
	1867		41,03
	1697		43,41
	1523		45,98
	1340		48,95
	1161		51,79
	1045		53,36
	0839	0667	53,57
	0489	0254	53,76
	0306		54,25
25°,4	2294		36,83
	2098		39,16
	1914		41,60
	1754		43,87
	1583		46,59
	1401		49,73
	1208		53,18
	1039		56,18
	0877		58,42
	0732	0647	58,48
25°,4	0511	0288	58,72
(vervolg)	0332		59,19
30°,23	2414		36,52
	2235		38,56
	2059		40,83
	1867		43,50
	1698		46,21
	1528		49,20
	1341		52,80
	1162		56,46
	0865		62,20
	0610		64,80
	0528	0378	64,99
	0465	0178	65,10
	0417		65,11
30°,43	0439		65,30
30°,53 plooip.	0471		65,42
30°,58	0488		65,45
41°,45	2537		37,29
	2355		39,46
	2173		41,83
	1976		44,75
	1799		47,70
	1641		50,80
	1461		54,60
	1292		58,58
	1105		63,49
	0872		70,24
	0582		78,02

E. Mengsel III. $V_0 = 54{,}207$ cM³.

$x = 0{,}6167.$

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
14°	2015		36,53
	1854		38,28
	1651		40,61
	1490		42,56
	1355		43,96
	1177	1121	44,17
	0969	0850	44,43
	0775	0588	44,70
	0531	0266	45,13
	0327		45,83
	0317		54,33
	0305		66,94
21°,3	2160		36,69
	1974		38,81
	1786		41,18
	1612		43,53
	1422		46,18
	1243		48,73
	1015		51,64
	0857	0768	51,92
	0662	0459	52,27
	0484	0184	52,75
	0365		53,18
	0337		63,01
	0326		69,15
25°,4	2245		36,72
	2034		39,14
25°,4 (vervolg)	1778		42,50
	1550		45,83
	1306		49,65
	1122		52,66
	0926		55,39
	0799		56,55
	0662	0517	56,87
	0520	0216	57,17
	0416		57,57
	0361		64,38
27°,25	2271		36,79
	2152		38,16
	1928		40,96
	1734		43,61
	1554		46,40
	1336		49,97
	1119		53,65
	0893		57,14
	0772		58,35
	0714		58,68
	0684		58,88
	0666		58,91
	0629		59,10
	0612		59,15
	0583	0525	59,19
	0562	0460	59,23
	0546	0296	59,28
pl. p.	0540	0296?	59,30

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.	Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.
27°,25	0498	59,34	41°,45	2113	41,85
(vervolg)	0469	59,54	(vervolg)	1920	44,70
	0439	60,06		1740	47,67
	0406	61,56		1553	51,26
	0384	63,98		1372	54,99
	0366	67,80		1192	59,26
27°,30	0587	59,21		1185	59,40
	0564	59,25		1045	62,97
				0814	69,11
30°,23	2337	36,73		0579	76,07
	2188	38,42		0469	81,32
	2174	38,60			
	1984	40,96	52°,5	2665	37,20
	1795	43,63		2445	39,80
	1618	46,35		2195	43,18
	1432	49,60		2006	46,07
	1256	52,70		1830	49,13
	1057	56,41		1817	49,42
	0796	60,57		1624	53,38
	0493	63,64		1391	58,90
	0365	74,91		1192	64,42
				1017	70,19
41°,45	2518	36,89		0854	76,19
	2285	39,63			

F. Mengsel IV. $V_0 = 54,305$ cM³.

$x = 0,7141.$

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Damp Vol. 0,0	Druk.
14°,5	1895		37,13
	1735		38,81
	1598		40,31
	1451		41,92
	1448		41,96
	1422		42,18
	1153	1072	42,64
	0882	0710	43,15
	0611	0347	43,77
	0606	0339	43,78
	0347		44,60
21°,3	2066		37,15
	1905		38,85
	1709		41,26
	1539		43,43
	1357		45,81
	1079		49,08
	0838	0705	49,62
	0582	0300	50,44
	0385		51,10
25°,4	2142		37,24
	1974		39,17
	1774		41,69
	1589		44,20
25°,4	1426		46,54
(vervolg)	1237		49,35
	1052		51,84
	0853		53,87
	0709	0574	54,26
	0586	0310	54,72
	0434		55,25
27°,33	0530		56,92
27°,34	0677		56,49
27°,35	0811		55,69
27°,37	0576	0271 ?	56,84
pl. p. 27°,39	0664		56,62
	0645		56,68
	0621		56.75
	0590		56,87
27°,40	0617		56,83
30°,23	2266		37,03
	2095		38,90
	1913		41,20
	1714		43,96
	1542		46,56
	1361		49,51

Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.	Temp.	Tot. Vol. 0,0	Druk.
30°,23	1182	52,51	41°,45	1179	58,10
(vervolg)	0993	55,61	(vervolg)	0993	62,47
	0797	58,24		0800	67,27
	0560	60,48		0571	73,93
	0399	68,04	52°,5	2613	37,40
41°,45	2445	37,29		2428	39,59
	2285	39,12		2168	43,03
	2100	41,48		1921	46,90
	1910	44,18		1662	51,70
	1727	47,04		1187	63,13
	1545	50,42		0936	71,12
	1362	54,08		0758	77,77

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt voor het verslag een opstel aan, getiteld: „*De elementaire theorie van het verschijnsel van* ZEEMAN. *Antwoord op eene bedenking van* POINCARÉ".

§ 1. In een onlangs in L'Éclairage Électrique verschenen artikel komt POINCARÉ [1]) tot het besluit dat de welbekende eenvoudige theorie van 't verschijnsel van ZEEMAN — de theorie nl., die in elk lichtgevend molekuul een of meer bewegelijke ionen onderstelt, die onafhankelijk van elkander kunnen trillen — wel rekenschap zou kunnen geven van het doublet dat men langs de krachtlijnen waarneemt, maar niet van het triplet dat men bij waarneming loodrecht op de krachtlijnen ziet. Deze uitkomst wordt verkregen door niet rechtstreeks de emissie, maar de absorptie in het magnetisch veld te behandelen, en het is eigenaardig dat dezelfde beschouwingswijze vroeger VOIGT [2]) tot vergelijkingen geleid heeft, waaruit het bestaan van het triplet volgt. De oorzaak van deze

---

[1]) POINCARÉ, La théorie de LORENTZ et le phénomène de ZEEMAN, Éclairage Électrique, T. 19, p. 5, 1899.

[2]) VOIGT, Ueber den Zusammenhang zwischen dem ZEEMAN'schen und dem FARADAY'schen Phänomen, Göttinger Nachrichten, 1898, Heft 4, p. 1.

verschillen ligt naar het mij voorkomt hierin dat POINCARÉ in zijne vergelijking (6) op pag. 8 ten onrechte den term

$$\varepsilon_k \, \alpha \, \frac{d\, Z_k}{d\, t}$$

weglaat.

Alvorens echter dit nader aan te wijzen, zij het mij vergund, de verschillende formules die men voor de voortplanting van het licht in een aan magnetische krachten onderworpen absorbeerend gas kan opstellen, met elkander te vergelijken.

§ 2. In de vergelijkingen van VOIGT komen de volgende grootheden voor:

1°. De componenten u, v, w van een vector (den vector van NEUMANN) die in alle media, ook in den vrijen aether, bij de lichtbeweging in het spel is.

2°. De componenten ξ, η, ζ van een vector (den vector van FRESNEL), die met den zoo even genoemden verbonden is door de betrekkingen

$$\xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \quad . \; . \; . \quad (1)$$

3°. Een zeker aantal vectoren P_1, P_2, P_3, ..., die op de evenwichtsverstoringen in de ponderabele molekulen betrekking hebben, en waarvan elk beantwoordt aan eene der enkelvoudige trillingswijzen van een molekuul. De componenten van den vector P_h worden voorgesteld door U_h, V_h, W_h; eveneens dient de index h om constante coëfficienten die bij deze verschillende vectoren te pas komen van elkander te onderscheiden.

4°. Een vector met de componenten Ξ, H, Z, die bepaald worden door

$$\Xi = \mathrm{v}^2 \xi + \Sigma \varepsilon_h U_h, \quad H = \mathrm{v}^2 \eta + \Sigma \varepsilon_h V_h, \quad Z = \mathrm{v}^2 \zeta + \Sigma \varepsilon_h W_h \, . \quad (2)$$

Hier stellen de grootheden ε constanten voor, terwijl v de snelheid van het licht in den aether is [1]).

Tusschen de vectoren (Ξ, H, Z) en (u, v, w) bestaan de betrekkingen

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial H}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial \Xi}{\partial z}, \quad \frac{\partial^2 w}{d t^2} = \frac{\partial \Xi}{\partial y} - \frac{\partial H}{\partial x} \quad . \; . \quad (3)$$

---

[1]) Om verwarring in de latere formules te vermijden wijk ik hier en daar een weinig af van de notatie van VOIGT, of van die welke ik zelf vroeger gebezigd heb.

Eindelijk zijn er een aantal vergelijkingen — voor elken vector P_h drie —, die als de bewegingsvergelijkingen voor de ponderabele materie moeten beschouwd worden. Zij hebben de gedaante

$$\frac{\partial^2 U_h}{\partial t^2} + d_h U_h + f_h \frac{\partial U_h}{\partial t} + g_h \left(B \frac{\partial W_h}{\partial t} - C \frac{\partial V_h}{\partial t} \right) + \varepsilon_h \xi = 0, \text{ enz.}^{1)} \quad (4)$$

De coëfficienten d, f en g zijn constanten. De termen met den eersten coëfficient hebben betrekking op de elastische krachten die in de ponderabele deeltjes werkzaam zijn, de termen met f op een weerstand die tot eene absorptie aanleiding geeft, de termen met g eindelijk op de krachten die door het magnetisch veld worden uitgeoefend. Dit laatste wordt ondersteld homogeen te zijn; de componenten der magnetische kracht in het veld zijn A, B, C.

In het eenvoudigste geval is er slechts één vector P. Wij kunnen dan in (2) de somteekens en in alle vergelijkingen de indices h weglaten; natuurlijk is er nu ook slechts één drietal vergelijkingen (4).

§ 3. Op den grondslag der electromagnetische lichttheorie heb ik vroeger [2]) de bewegingsvergelijkingen op de volgende wijze opgesteld.

In de ruimte-eenheid liggen N aan elkander gelijke molekulen; elk daarvan bevat een bewegelijk ioon met de lading e, en de effectieve massa $\varkappa$. De verplaatsing van zulk een ioon uit zijn evenwichtsstand heeft de componenten x, y, z, zoodat $e\,\mathrm{x}$, $e\,\mathrm{y}$, $e\,\mathrm{z}$ de componenten van het electrisch moment van het molekuul zijn.

De componenten van het electrisch moment per volume-eenheid noemde ik M_x, M_y, M_z; de waarden dezer grootheden waren

$$\mathrm{M}_x = Ne\bar{\mathrm{x}}, \quad \mathrm{M}_y = Ne\bar{\mathrm{y}}, \quad \mathrm{M}_z = Ne\bar{\mathrm{z}},$$

waar de strepen dienen om middelwaarden over een groot aantal deeltjes aan te wijzen.

Ik stelde mij verder voor dat de in trilling verkeerende ionen een bewegingstoestand in den aether met zekere dielectrische verplaatsingen en magnetische krachten opwekken en dat bovendien, onafhankelijk van de ionen, nog eene evenwichtsverstoring in den aether met de dielectrische verplaatsing (f_0, g_0, h_0) bestaat. Ten einde de bewegingsvergelijkingen voor een der ionen te verkrijgen, construeerde ik rondom het beschouwde molekuul een bol B, waar-

[1]) In het vervolg wil „enz." steeds zeggen dat er nog twee vergelijkingen zijn, die op de y- en de z-as betrekking hebben, en uit de neergeschreven vergelijking door letterverwisseling volgen.

[2]) LORENTZ, La théorie électromagnétique de MAXWELL et son application aux corps mouvants, Leiden, BRILL 1892. Ook Arch. néerl. T. 25.

van de straal zeer klein is ten opzichte van de golflengte, maar zeer groot in vergelijking met de molekulaire afstanden. Voor de componenten der electrische kracht, die door de binnen dezen bol liggende molekulen wordt teweeggebracht schreef ik

$$\mathfrak{X}', \ \mathfrak{Y}', \ \mathfrak{Z}'.$$

Verder stelde ik voor de componenten der elastische kracht die het ioon naar zijn evenwichtsstand terugdrijft

$$-\mathfrak{f}\,\mathrm{x}, \quad -\mathfrak{f}\,\mathrm{y}, \quad -\mathfrak{f}\,\mathrm{z}\,,$$

en voerde drie hulpfunctiën $\mathfrak{M}_x$, $\mathfrak{M}_y$, $\mathfrak{M}_z$ in, die voldoen aan de vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned}\left(\Delta - \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M}_x &= -4\,\pi\,\mathrm{M}_x\,,\\ \left(\Delta - \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M}_y &= -4\,\pi\,\mathrm{M}_y\,,\\ \left(\Delta - \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M}_z &= -4\,\pi\,\mathrm{M}_z\,.\end{aligned}\right\} \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (5)$$

Hierin is weder, even als boven, v de snelheid van het licht in den aether.

Ik vond dan ten slotte [1]) voor de eerste der drie bewegingsvergelijkingen

$$\varkappa\frac{d^2\mathrm{x}}{dt^2} = -\,\mathfrak{f}\,\mathrm{x} + \frac{e^2}{\mathrm{v}}\,\frac{d^3\mathrm{x}}{dt^3} + \frac{4}{3}\,\pi\,\mathrm{v}^2\,e\,\mathrm{M}_x +$$

$$+\,\mathrm{v}^2\,e\left[\frac{\partial^2\,\mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\,\mathfrak{M}_y}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2\,\mathfrak{M}_z}{\partial x\,\partial z} - \frac{1}{\mathrm{v}^2}\,\frac{\partial^2\,\mathfrak{M}_x}{\partial t^2}\right] + 4\,\pi\,\mathrm{v}^2\,e\,f_0 + e\,\mathfrak{X}' \ . \ . \quad (6)$$

Ik toonde verder aan dat de term

$$\frac{e^2}{\mathrm{v}}\,\frac{d^3\mathrm{x}}{dt^3}\,,$$

die betrekking heeft op de demping der trillingen door uitstraling, mag worden weggelaten. Neemt men vervolgens de middelwaarden van alle termen, deelt men door e, en merkt men op dat $\mathfrak{X}'$ evenredig met M_x mag gesteld worden, dan verkrijgt men

[1]) t. a. p. § 128.

$$\frac{\mathrm{v}}{q}\,\mathrm{M}_x + \frac{\varkappa}{Ne^2}\frac{\partial^2 \mathrm{M}_x}{\partial t^2} =$$
$$= \mathrm{v}^2\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x\,\partial z} - \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2}\right] + 4\pi\,\mathrm{v}^2 f_0\,,\ \text{enz.} \quad . \ (7)$$

Hier is q eene constante.

Wanneer het ioon een met de snelheid evenredigen weerstand ondervindt, moet in het tweede lid der vergelijking (6) een term

$$-\,c\,\frac{d\mathrm{x}}{d\,t}$$

worden opgenomen; is er eindelijk ook nog een magnetisch veld, met de magnetische kracht (A, B, C), dan heeft dit een term

$$e\left(C\frac{d\mathrm{y}}{d\,t} - B\frac{d\mathrm{z}}{d\,t}\right)$$

ten gevolge.

Daardoor gaan de vergelijkingen (7) over in

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{v}}{q}\,\mathrm{M}_x + \frac{\varkappa}{Ne^2}\frac{\partial^2 \mathrm{M}_x}{\partial t^2} + \frac{c}{Ne^2}\frac{\partial \mathrm{M}_x}{\partial t} - \frac{1}{Ne}\left(C\frac{\partial \mathrm{M}_y}{\partial t} - B\frac{\partial \mathrm{M}_z}{\partial t}\right) = \\ = \mathrm{v}^2\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x\,\partial z} - \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2}\right] + 4\pi\,\mathrm{v}^2 f_0\,,\end{aligned}\right\}\quad (8)$$

enz.

§ 4. Men kan de bovenstaande vergelijkingen in een vorm brengen, die meer overeenkomt met dien der gewone electro-magnetische bewegingsvergelijkingen, en waarin zij beter met de formules van VOIGT vergeleken kunnen worden. De beschouwde electrische trillingen gaan nl. van eene magnetische kracht $\mathfrak{H}$ vergezeld, die men kan splitsen in twee deelen $\mathfrak{H}_1$ en $\mathfrak{H}_2$, het eerste afkomstig van de trillingen in de ponderabele molekulen, en het tweede behoorende bij de dielectrische verplaatsing (f_0, g_0, h_0).

Voor de componenten van $\mathfrak{H}_1$ vindt men [1])

$$\mathfrak{H}_{1x} = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial y\partial t} - \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial z\partial t}\,,\ \mathfrak{H}_{1y} = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial z\partial t} - \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x\partial t}\,,\ \mathfrak{H}_{1z} = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x\partial t} - \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial y\partial t}\,, \quad (9)$$

terwijl $\mathfrak{H}_2$ voldoet aan de vergelijkingen

---

[1]) t. a. p. § 124.

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{2x}}{\partial t} = 4\pi v^2 \left(\frac{\partial g_0}{\partial z} - \frac{\partial h_0}{\partial y}\right), \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_{2y}}{\partial t} = 4\pi v^2 \left(\frac{\partial h_0}{\partial x} - \frac{\partial f_0}{\partial z}\right),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{2z}}{\partial t} = 4\pi v^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial y} - \frac{\partial g_0}{\partial x}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wij stellen verder ter afkorting:

$$\mathfrak{E}_x = v^2 \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x\, \partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x\, \partial z} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2}\right] + 4\pi v^2 f_0, \text{ enz.} \quad (11)$$

en leiden uit deze vergelijkingen af

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} = \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[\frac{\partial \mathfrak{M}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{M}_y}{\partial z}\right] + 4\pi v^2 \left(\frac{\partial g_0}{\partial z} - \frac{\partial h_0}{\partial y}\right), \text{ enz.,}$$

of, wanneer men (9) en (10) in aanmerking neemt,

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} = \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t}. \quad (3')$$

Deze vergelijkingen doen ons in $\mathfrak{E}$ de electrische kracht herkennen.

Ten gevolge van (11) gaan de vergelijkingen (8) over in

$$\frac{v}{q} M_x + \frac{\varkappa}{N e^2} \frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2} + \frac{c}{N e^2} \frac{\partial M_x}{\partial t} - \frac{1}{N e}\left(C \frac{\partial M_y}{\partial t} - B \frac{\partial M_z}{\partial t}\right) = \mathfrak{E}_x, \text{ enz.} \quad (4')$$

welke vergelijkingen nu het verband tusschen electrische kracht en electrisch moment uitdrukken.

Wij kunnen eindelijk uit de vergelijkingen (9) afleiden

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{1z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x\, \partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x\, \partial z} - \Delta \mathfrak{M}_x\right],$$

of als men (11) in aanmerking neemt

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{1z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2} - \Delta \mathfrak{M}_x\right] + \frac{1}{v^2} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} - 4\pi \frac{\partial f_0}{\partial t}.$$

Wegens het verband tusschen (f_0, g_0, h_0) en $\mathfrak{H}_2$ is

$$4\pi \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{H}_{2z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_{2y}}{\partial z},$$

en let men bovendien op (5), dan kan men voor de verkregen vergelijking schrijven

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial M_x}{\partial t} + \frac{1}{V^2} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t}.$$

Derhalve, wanneer men een nieuwen vector $\mathfrak{D}$ bepaalt door

$$\mathfrak{D} = M + \frac{\mathfrak{E}}{4\pi V^2}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2')$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial t},$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t} \quad . \; . \; . \quad (1')$$

Daar $\mathfrak{E}$ de electrische kracht voorstelt, is $\mathfrak{E}/4\pi V^2$ de dielectrische verplaatsing in den aether; $\mathfrak{D}$ is derhalve de totale dielectrische polarisatie in het medium, en $\dot{\mathfrak{D}}$ de verplaatsingsstroom. De vergelijkingen (1') drukken dus het gewone verband tusschen de magnetische kracht en den electrischen stroom uit.

In (1'), (2'), (3'), (4') hebben wij nu het volledige stel bewegingsvergelijkingen verkregen. Men had daartoe ook kunnen geraken langs den weg dien ik in mijn „Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern" gevolgd heb; aan de daar voor het verband tusschen $\mathfrak{E}$ en M aangenomen vergelijkingen had men slechts de termen behoeven toe te voegen, die den invloed van een weerstand en van een magnetisch veld uitdrukken. De hier gegeven afleiding is wel omslachtiger, maar dringt dan ook dieper in het mechanisme der verschijnselen door.

§ 5. Het is nu gemakkelijk in te zien dat de uit de electromagnetische lichttheorie afgeleide vergelijkingen geheel met die van Voigt overeenstemmen, wanneer men in deze laatste slechts één vector P aanneemt.

Wanneer men nl. in de formules van Voigt

$$\frac{\partial u}{\partial t}, \; \frac{\partial v}{\partial t}, \; \frac{\partial w}{\partial t}, \; \xi, \; \eta, \; \zeta, \; U, \; V, \; W, \; \Xi, \; H, \; Z$$

vervangt door

$$\frac{\mathfrak{H}_x}{4\pi v^2},\ \frac{\mathfrak{H}_y}{4\pi v^2},\ \frac{\mathfrak{H}_z}{4\pi v^2},\ \frac{\mathfrak{D}_x}{v^2},\ \frac{\mathfrak{D}_y}{v^2},\ \frac{\mathfrak{D}_z}{v^2},$$

$$-\frac{M_x}{\varepsilon},-\frac{M_y}{\varepsilon},-\frac{M_z}{\varepsilon},\ \frac{\mathfrak{E}_x}{4\pi v^2},\ \frac{\mathfrak{E}_y}{4\pi v^2},\ \frac{\mathfrak{E}_z}{4\pi v^2},$$

dan gaan de vergelijkingen (2) en (3) over in (2′) en (3′), en de vergelijkingen (1), wanneer men deze eerst naar t differentieert, in (1′).

De bewegingsvergelijkingen (4) gaan over in

$$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2}-\frac{d}{\varepsilon}M_x-\frac{f}{\varepsilon}\frac{\partial M_x}{\partial t}-\frac{g}{\varepsilon}\left(B\frac{\partial M_z}{\partial t}-C\frac{\partial M_y}{\partial t}\right)+\frac{\varepsilon \mathfrak{D}_x}{v^2}=0 \text{ enz.} \quad (12)$$

Substitueert men hierin voor $\mathfrak{D}$ de waarde (2′), dan verkrijgt men na vermenigvuldiging met $\frac{4\pi v^4}{\varepsilon}$

$$4\pi v^2\left(\frac{v^2 d}{\varepsilon^2}-1\right)M_x+\frac{4\pi v^4}{\varepsilon^2}\frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2}+$$

$$+\frac{4\pi v^4 f}{\varepsilon^2}\frac{\partial M_x}{\partial t}-\frac{4\pi v^4 g}{\varepsilon^2}\left(C\frac{\partial M_y}{\partial t}-B\frac{\partial M_z}{\partial t}\right)=\mathfrak{E}_x, \text{ enz.} \quad . \quad (13)$$

wat met (4′) overeenstemt. [1]) Tevens blijkt dat tusschen de constanten de volgende betrekkingen moeten bestaan:

$$4\pi v\left(\frac{v^2 d}{\varepsilon^2}-1\right)=\frac{1}{q},\quad \frac{4\pi v^4}{\varepsilon^2}=\frac{\varkappa}{Ne^2},$$

$$\frac{4\pi v^4 f}{\varepsilon^2}=\frac{c}{Ne^2},\quad \frac{4\pi v^4 g}{\varepsilon^2}=\frac{1}{Ne}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

§ 6. Wanneer men aanneemt dat elk molekuul een aantal ionen bevat, die zich alle uit hunne evenwichtsstanden kunnen verplaatsen, kan men het geheele electrische moment M splitsen in een aantal deelen M_1, M_2, ... , aan de verplaatsingen der verschillende ionen beantwoordende. De vergelijkingen (1′), (2′) en (3′) blijven onveranderd, maar in plaats van (4′) komen evenveel drietallen van vergelijkingen als er ionen worden aangenomen.

Om niet al te uitvoerig te worden zullen wij onderstellen dat $\mathfrak{X}'$, $\mathfrak{Y}'$, $\mathfrak{Z}'$ 0 zijn [2]). In de vergelijking (6), wanneer zij voor het h^{de} ioon wordt opgesteld, moet nu x door x_h vervangen worden, maar

[1]) Ook de vergelijkingen die VOIGT in Wied. Ann., Bd. 67, p. 345 opstelt, en die zich aan de bekende formules van HERTZ aansluiten, komen op hetzelfde neer.

[2]) t. a. p. § 105.

blijft de term $\frac{4}{3}\pi \mathrm{v}^2 e \mathrm{M}_x$ het geheele moment M_x bevatten. De vergelijkingen (4′) gaan dus thans over in

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathfrak{f}_h}{N e_h^2}\mathrm{M}_{hx} - \frac{4}{3}\pi \mathrm{v}^2 \mathrm{M}_x + \frac{\varkappa_h}{N e_h^2}\frac{\partial^2 \mathrm{M}_{hx}}{\partial t^2} + \\ &\quad + \frac{c_h}{N e_h^2}\frac{\partial \mathrm{M}_{hx}}{\partial t} - \frac{1}{N e_h}\left(C\frac{\partial \mathrm{M}_{hy}}{\partial t} - B\frac{\partial \mathrm{M}_{hz}}{\partial t}\right) = \mathfrak{E}_x, \text{ enz.}\end{aligned}\right\} \quad (4'')$$

Vervangen wij nu in de vergelijkingen van VOIGT, zooals ze zijn in het geval van een zeker aantal vectoren P, de grootheden

$$\frac{\partial u}{\partial t},\quad \xi,\quad \Xi, \text{ enz.}$$

weder door

$$\frac{\mathfrak{H}_x}{4\pi \mathrm{v}^2},\quad \frac{\mathfrak{D}_x}{\mathrm{v}^2},\quad \frac{\mathfrak{E}_x}{4\pi \mathrm{v}^2}, \text{ enz.}$$

maar

$$U_h,\quad V_h,\quad W_h$$

door

$$-\frac{\mathrm{M}_{hx}}{\varepsilon_h}, -\frac{\mathrm{M}_{hy}}{\varepsilon_h}, -\frac{\mathrm{M}_{hz}}{\varepsilon_h},$$

dan gaan (1), (2) en (3) over in (1′), (2′) en (3′). Uit (4) ontstaan vergelijkingen zooals (12), alleen met de indices h, en substitueert men nu hierin

$$\mathfrak{D} = \mathrm{M} + \frac{\mathfrak{E}}{4\pi \mathrm{v}^2},$$

dan komt, in plaats van (13), eene vergelijking, waarin de eerste term niet is

$$4\pi \mathrm{v}^2\left(\frac{\mathrm{v}^2 d}{\varepsilon^2} - 1\right)\mathrm{M}_x,$$

maar

$$\frac{4\pi \mathrm{v}^4 d_h}{\varepsilon_h^2}\mathrm{M}_{hx} - 4\pi \mathrm{v}^2 \mathrm{M}_x,$$

terwijl in de verdere termen zoowel bij M als bij de coëfficienten de index h moet worden geschreven. Bestaan nu weder tusschen de constanten dergelijke betrekkingen als de vergelijkingen (14), dan stemt de aldus verkregen vergelijking met (4″) overeen, met dit onderscheid dat er niet in voorkomt

$$-\frac{4}{3}\pi \mathrm{v}^2 \mathrm{M}_x,$$

maar

$$-4\pi v^2 M_x.$$

Dit verschil is echter voor het doel dat wij hier beoogen van geen belang; wij zullen kunnen volstaan met de beschouwing van molekulen met één bewegelijk ioon, of één vector P, en al wilden wij een meer algemeen geval beschouwen, dan zouden wij toch in hoofdzaak tot dezelfde gevolgtrekkingen komen.

§ 7. Poincaré beperkt zich tot platte golven die zich in de richting der z-as voortplanten en voert geen weerstand in; wel neemt hij verschillende ionen in elk molekuul aan.

Hij stelt door (X, Y, Z) de geheele „dielectrische polarisatie", door (X_h, Y_h, Z_h) een der deelen daarvan, door (f, g, h) de dielectrische verplaatsing voor. Zijne vergelijkingen, waarin ik ten deele de boven gebezigde notaties invoer, luiden dan

$$\lambda_h \frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2} + \frac{X_h}{L_h} = f + \frac{1}{3} X + \varepsilon_h \left(\frac{\partial Y_h}{\partial t} C - \frac{\partial Z_h}{\partial t} B \right), \text{ enz.} \quad (15)$$

waarin λ_h, L_h en ε_h constanten zijn, en [1])

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \dfrac{1}{v^2} \dfrac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \dfrac{1}{v^2} \dfrac{\partial^2 X}{\partial t^2}, \\ \dfrac{\partial^2 g}{\partial z^2} - \dfrac{1}{v^2} \dfrac{\partial^2 g}{\partial t^2} = \dfrac{1}{v^2} \dfrac{\partial^2 Y}{\partial t^2}, \\ h + Z = 0 \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

Nu volgt uit onze vergelijkingen (1'), wanneer $\mathfrak{H}$ niet van x en y afhangt

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial t}, \quad 0 = \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t}.$$

Verder uit (3'), omdat ook $\mathfrak{E}$ alleen van z en t afhangt,

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t}, \quad -\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t}, \quad 0 = \mathfrak{H}_z.$$

---

[1]) Door eene drukfout staat bij Poincaré in het linker lid der formule die met de twee eerste vergelijkingen (16) overeenkomt het teeken $+$.

Uit deze vergelijkingen volgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_y}{\partial z^2} &= 4\pi \frac{\partial^2 \mathfrak{D}_y}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_x}{\partial z^2} &= 4\pi \frac{\partial^2 \mathfrak{D}_x}{\partial t^2}, \\ \mathfrak{D}_z &= 0 . \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (17)$$

De componenten der dielectrische verplaatsing in den aether f, g, h noemende, hebben wij

$$\mathfrak{E}_y = 4\pi \mathrm{v}^2 g , \qquad \mathfrak{E}_z = 4\pi \mathrm{v}^2 h ,$$

en verder, wanneer wij thans het electrisch moment per volume-eenheid niet door (M_x, M_y, M_z), maar door (X, Y, Z) voorstellen,

$$\mathfrak{D}_x = f + X , \qquad \mathfrak{D}_y = g + Y , \qquad \mathfrak{D}_z = h + Z .$$

Dit in (17) substitueerende verkrijgen wij juist de vergelijkingen (16), die zooeven aan POINCARÉ ontleend werden.

Voor onze vergelijkingen (4'') kan, als er geen weerstand is, in de nieuwe notatie geschreven worden

$$\frac{f_h}{N e_h^2} X_h - \frac{4}{3}\pi \mathrm{v}^2 X + \frac{\varkappa_h}{N e_h^2} \frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2} - \\ - \frac{1}{N e_h}\left(C \frac{\partial Y_h}{\partial t} - B \frac{\partial Z_h}{\partial t} \right) = 4\pi \mathrm{v}^2 f , \quad \text{enz.}$$

Deelt men dit door $4\pi \mathrm{v}^2$, en stelt men

$$\frac{\varkappa_h}{4\pi \mathrm{v}^2 N e_h^2} = \lambda_h ,$$

$$\frac{f_h}{4\pi \mathrm{v}^2 N e_h^2} = \frac{1}{L_h} ,$$

$$\frac{1}{4\pi \mathrm{v}^2 N e_h} = \varepsilon_h ,$$

dan komen wij juist tot bovenstaande vergelijkingen (15) van POINCARÉ. Zijne bewegingsvergelijkingen stemmen derhalve geheel met de mijne overeen.

§ 8. Wij kunnen thans VOIGT in zijne beschouwingen volgen, en bepalen ons daarbij tot het geval van één vector P.

VOIGT stelt zich in de eerste plaats voor dat een lichtbundel zich langs de krachtlijnen, die de richting der z-as hebben, voortplant. Hij noemt

R de veldsterkte,

ϑ den door 2π gedeelden trillingstijd (kortheidshalve zal ik ϑ den trillingstijd noemen),

ω de voortplantingssnelheid,

en $\varkappa$ den absorptie-coëfficient, in dien zin dat over een afstand van ééne golflengte de amplitudo in verhouding van 1 tot $e^{-2\pi\varkappa}$ verandert.

Verder stelt hij

$$\varepsilon^2/d = q^2 \mathrm{v}^2, \quad 1/d = \vartheta_0^2, \quad f/d = \vartheta', \quad g/d = k \text{ [1]} \quad . \quad . \quad (18)$$

en vindt dan ter bepaling van ω en $\varkappa$ voor rechts en links circulair gepolariseerd licht zijne formules (24) en (25), waarin het bovenste teeken op rechts en het onderste op links circulair gepolariseerd licht betrekking heeft. Om die formules te vereenvoudigen stel ik

$$\vartheta^2 \pm k R \vartheta - \vartheta_0^2 = S;$$

zij luiden dan als volgt

$$\frac{\omega^2 (1-\varkappa^2)}{(1+\varkappa^2)^2} = \mathrm{v}^2 \left(1 - \frac{q^2 \vartheta^2 S}{S^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2}\right),$$

$$\frac{2\,\omega^2 \varkappa}{(1+\varkappa^2)^2} = \frac{\mathrm{v}^2 q^2 \vartheta' \vartheta^3}{S^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2}.$$

Men mag nu aannemen dat zelfs bij de maximale absorptie $\varkappa$ nog zeer veel kleiner dan de eenheid is. Voor de eerste leden der vergelijkingen mag dus geschreven worden

$$\omega^2 \text{ en } 2\,\omega^2 \varkappa,$$

en door deeling vindt men

$$2\varkappa = \frac{q^2 \vartheta' \vartheta^3}{S^2 - q^2 \vartheta^2 S + \vartheta'^2 \vartheta^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

De vraag is nu, voor welke waarde van ϑ dit een maximum zal

---

[1] De grootheid ϑ_0 is de eigen trillingstijd der deeltjes; ϑ' is een tijd die van den weerstand afhangt.

zijn. In ieder geval moet die waarde weinig van ϑ_0 verschillen, en als de absorptiebanden zeer smal zijn, mag men in den teller van (19) ϑ door ϑ_0 vervangen. Dan moet dus de noemer een minimum worden. Wij schrijven daarvoor

$$\left(S-\frac{1}{2}\,q^2\,\vartheta^2\right)^2+\vartheta'^2\,\vartheta^2-\frac{1}{4}\,q^4\,\vartheta^4\;.\;\;.\;\;.\;\;.\quad(20)$$

Wanneer niet juist in de nabijheid van $\vartheta=\vartheta_0$ de twee laatste termen bijna even groot worden, zullen wij in die termen steeds $\vartheta=\vartheta_0$ mogen stellen; het minimum is dan bereikt voor

$$S=\tfrac{1}{2}\,q^2\,\vartheta^2\;.\;\;.\;\;.\;\;.\;\;.\;\;.\;\;.\;\;.\;\;.\quad(21)$$

en de maximale absorptie wordt bepaald door

$$2\,\varkappa_{\text{max.}}=\frac{q^2\,\vartheta'\,\vartheta_0^3}{\vartheta'^2\,\vartheta_0^2-\frac{1}{4}\,q^4\,\vartheta_0^4}.$$

Om te bereiken dat dit zeer klein is, zal ik aannemen dat q^2 zeer veel kleiner is dan $\dfrac{\vartheta'}{\vartheta_0}$. Dan is in den noemer de tweede term uiterst klein ten opzichte van den eersten, zoodat

$$2\,\varkappa_{\text{max.}}=q^2\,\frac{\vartheta_0}{\vartheta'}$$

wordt.

Tevens is nu aan de onderstelling voldaan dat de twee laatste termen in (20) elkander niet nagenoeg opheffen.

Voor de vergelijking (21) mogen wij verder schrijven

$$\vartheta^2\pm k\,R\,\vartheta-\vartheta_0^2=\tfrac{1}{2}\,q^2\,\vartheta_0^2.$$

Wij zullen aannemen dat ϑ' veel kleiner is dan ϑ_0. Dan ligt volgens het bovenstaande q^2 ver beneden de eenheid en zal dus, wanneer $R=0$ is, het maximum der absorptie in de onmiddellijke nabijheid van ϑ_0 liggen. Is bovendien $k\,R\,\vartheta_0$ groot in vergelijking met $\frac{1}{2}\,q^2\,\vartheta_0^2$, dan mag men schrijven

$$\vartheta^2\pm k\,R\,\vartheta-\vartheta_0^2=0,$$

of

$$\vartheta=\vartheta_0\mp\tfrac{1}{2}\,k\,R,$$

daar $k\,R$ klein in vergelijking met ϑ_0 moet zijn.

Zal men een doublet te zien krijgen, dan moet de afstand der

twee componenten groot zijn in vergelijking met de breedte der absorptiebanden. Schrijven wij nu voor (19)

$$2\varkappa = \frac{q^2 \vartheta' \vartheta_0^3}{(S - \frac{1}{2} q^2 \vartheta^2)^2 + \vartheta'^2 \vartheta_0^2},$$

dan blijkt het dat zoodra

$$S - \tfrac{1}{2} q^2 \vartheta^2 = \pm \mu \vartheta' \vartheta_0$$

is geworden, de absorptie $1 + \mu^2$ maal kleiner is dan de maximale. Wij kunnen dus rekenen dat de absorptieband zich uitstrekt tot aan de waarden van ϑ bepaald door de laatste vergelijking, wanneer men daarin voor μ een getal van matige grootte, stel b.v. 5, neemt.

Zal nu de afstand der componenten grooter zijn dan de breedte der lijn, dan moet, zooals men gemakkelijk vindt, $k R > \mu \vartheta'$ zijn. Daaruit volgt

$$k R \vartheta_0 > \mu \vartheta' \vartheta_0$$

en daar $q^2 \vartheta_0^2$ veel kleiner is dan $\vartheta' \vartheta_0$, is aan de boven onderstelde ongelijkheid voldaan.

§ 9. Wanneer de voortplanting van het licht loodrecht op de krachtlijnen plaats heeft, en de vectoren P loodrecht op die lijnen staan, d. i. in de taal der electro-magnetische lichttheorie, wanneer de electrische trillingen loodrecht op de krachtlijnen plaats hebben, wordt bij VOIGT de voortplantingssnelheid ω en de absorptie $\varkappa$ bepaald door de formules (50) en (51), waarvoor ik, met verwaarloozing van $\varkappa^2$, schrijf:

$$\omega^2 = \mathrm{v}^2 \left[1 - \frac{\frac{1}{2} q^2 \vartheta^2 S_1}{S_1^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2} - \frac{\frac{1}{2} q^2 \vartheta^2 S_2}{S_2^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2}\right] \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

en

$$2\,\omega^2 \varkappa = \tfrac{1}{2} \mathrm{v}^2 q^2 \vartheta' \vartheta^3 \left[\frac{1}{S_1^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2} + \frac{1}{S_2^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2}\right] \quad . \quad (23)$$

Hierbij heb ik

$$\vartheta^2 - k R \vartheta - \vartheta_0^2 = S_1$$

en

$$\vartheta^2 + k R \vartheta - \vartheta_0^2 = S_2$$

gesteld.

Men toont nu gemakkelijk aan, dat in de boven omtrent de grootte van de verschillende termen gemaakte onderstellingen, uit deze formules het bestaan van *twee* absorptiebanden voortvloeit, die beantwoorden aan de vergelijkingen

$$S_1 = 0 \quad \text{en} \quad S_2 = 0.$$

Dit zijn juist de buitenste componenten van het triplet, zooals het uit de elementaire theorie van het verschijnsel van ZEEMAN wordt afgeleid.

De twee absorptiebanden hebben bij de gemaakte onderstellingen elk eene breedte die gelijk is aan die van den buiten 't magnetisch veld bestaanden absorptieband en veel kleiner dan hun onderlinge afstand.

Het is nu duidelijk dat dit verschijnsel niet bestaan kon wanneer, zooals POINCARÉ meent, slechts eene zeer kleine wijziging van de orde van R^2 (R de veldsterkte) in de lichtvoortplanting optrad. Immers, wanneer het maximum der absorptie te voorschijn komt op eene plaats van het spectrum waar, buiten 't magnetisch veld, de absorptie onmerkbaar is, dan moet op die plaats de absorptie met een eindig bedrag zijn gewijzigd.

§ 10. Om in te zien hoe het hiermede gesteld is, moeten wij tot de bewegingsvergelijkingen zelf terugkeeren, waaruit de formules (22) en (23) volgen. Stel dat, terwijl de magnetische kracht evenwijdig aan de z-as loopt ($A = B = 0$, $C = R$), de voortplanting van het licht in de richting der x-as plaats heeft, en dat dus de complexe uitdrukkingen, waarvan de grootheden U, V, W, ξ, η, ζ, enz. de reëele deelen zijn, alle den factor

$$e^{-\frac{\varkappa x}{\vartheta\omega} + i\frac{1}{\vartheta}\left(t - \frac{x}{\omega}\right)}$$

bevatten. Het zal tot geen misverstand aanleiding geven, wanneer wij de letters U, V, enz. ook gebruiken om die complexe uitdrukkingen voor te stellen.

Wanneer de vector P loodrecht op de z-as zal staan, hebben wij $W = 0$, en daarbij past $Z = 0$. Verder volgt uit (3)

$$u = 0, \quad v = 0, \quad w = -\frac{\vartheta}{\omega}(\varkappa + i)\, H,$$

uit (1)

$$\xi = 0, \quad \eta = -\frac{1}{\omega^2}(\varkappa + i)^2\, H, \quad \zeta = 0,$$

en uit (2)

$$\Xi = \varepsilon\, U, \quad H = -\frac{V^2}{\omega^2}(\varkappa + i)^2\, H + \varepsilon\, V,$$

dus

$$H = \frac{\varepsilon V}{1 + \frac{\mathrm{v}^2}{\omega^2}(\varkappa + i)^2}$$

en

$$\eta = - \frac{(\varkappa + i)^2}{\omega^2 + \mathrm{v}^2 (\varkappa + i)^2} \varepsilon V.$$

De twee eerste der vergelijkingen (4) worden derhalve:

$$\left(- \frac{1}{\vartheta^2} + d + \frac{if}{\vartheta}\right) U - \frac{i g R}{\vartheta} V = 0$$

en

$$\left(- \frac{1}{\vartheta^2} + d + \frac{if}{\vartheta}\right) V + \frac{i g R}{\vartheta} U - \frac{(\varkappa + i)^2}{\omega^2 + \mathrm{v}^2 (\varkappa + i)^2} \varepsilon^2 V = 0,$$

of wanneer men de grootheden ϑ_0, ϑ', enz. invoert

$$(\vartheta^2 + i \vartheta \vartheta' - \vartheta_0^2) U - i k R \vartheta V = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

$$(\vartheta^2 + i \vartheta \vartheta' - \vartheta_0^2) V + i k R \vartheta U - \frac{(\varkappa + i)^2}{w^2 + \mathrm{v}^2 (\varkappa + i)^2} q^2 \vartheta^2 \mathrm{v}^2 V = 0 \ (25)$$

Deze vergelijkingen beantwoorden aan de twee laatste der formules (6) van POINCARÉ, en met zijne redeneering zou het overeenkomen, wanneer men zeide dat blijkens (24) U eene kleine grootheid van de orde R moet zijn, en dus de tweede term in (25) eene grootheid van de orde R^2. Liet men dan dezen term weg, dan zou in de laatste vergelijking alle invloed van het magnetisch veld verdwijnen.

Deze redeneering is echter niet juist, en wel omdat in (24) de coëfficient van U van dezelfde orde als die van V kan worden. Zooals wij zagen wordt nl. de ligging der absorptiebanden bepaald door eene der vergelijkingen

$$S_1 = 0 \qquad \text{of} \qquad S_2 = 0\,,$$

dus door

$$\vartheta^2 - \vartheta_0^2 = \pm k R \vartheta\ .$$

Verder moesten wij reeds aannemen dat $k R \vartheta$ veel grooter is dan $\vartheta \vartheta'$. Dus is bij benadering de coëfficient van U in de vergelijking (24) $\pm k R \vartheta$, waaruit volgt

$$U = \pm i V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Wat de tweede vergelijking betreft, hierin mag bij de waarden van ϑ, die aan het maximum der absorptie beantwoorden, de laatste

term worden weggelaten. Immers, als men $\varkappa^2$ verwaarloost, is die term

$$\frac{1-2\,i\,\varkappa}{(\omega^2-\mathrm{v}^2)+2\,\mathrm{v}^2\,i\,\varkappa}\,q^2\,\vartheta^2\,\mathrm{v}^2\,V \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (27)$$

Uit (22) en (23) volgt dat in het midden van een der absorptiebanden $\omega^2-\mathrm{v}^2$ veel kleiner zal zijn dan $2\,\mathrm{v}^2\,\varkappa$. In den teller is $\varkappa$ veel kleiner dan 1, en dus kan (27), wat de orde van grootte betreft, vervangen worden door

$$\frac{q^2\,\vartheta_0{}^2\,\mathrm{v}^2\,V}{2\,\mathrm{v}^2\,i\,\varkappa}=-\frac{i\,q^2\,\vartheta_0{}^2}{2\,\varkappa}\,V\,,$$

Daar bij de maximale absorptie blijkens (23)

$$2\,\varkappa=\tfrac{1}{2}\,\frac{q^2\,\vartheta_0}{\vartheta'}$$

is, wordt dit

$$-2\,i\,\vartheta'\,\vartheta_0\,V$$

en dit mag tegenover den term met $k\,R\,\vartheta$ even goed worden weggelaten als $i\,\vartheta\,\vartheta'\,V$ in den eersten term van (25). Trouwens, als wij den laatsten term in deze vergelijking weglaten, leert zij ons dat

$$V=\pm\,i\,U$$

is, wat met (26) overeenkomt.

Brengen wij deze laatste vergelijking in de electromagnetische lichttheorie over, dan wordt zij

$$\mathrm{M}_x=\pm\,i\,\mathrm{M}_y\,,$$

wat wil zeggen dat wel degelijk, zooals de elementaire theorie het verlangt, de ionen in cirkels loodrecht op de krachtlijnen rondloopen en dat daarbij tegengestelde bewegingsrichtingen voorkomen al naar gelang de trillingstijd van het invallende licht aan de eene of de andere buitenste component van het triplet beantwoordt.

Bij de beschouwingen, die ons tot deze uitkomsten geleid hebben, hebben wij moeten aannemen, dat de ongelijkheden

$$q^2<\frac{\vartheta'}{\vartheta_0}\quad \text{en}\quad k\,R>\vartheta'$$

zeer sterk bestaan. Dit brengt mede dat $k\,R$ veel grooter is dan

$q^2 \vartheta_0$ en dus volgens (18) $\frac{g}{\varepsilon^2} R \, v^2$ veel grooter dan ϑ_0. In de taal der electromagnetische lichttheorie wil dit blijkens (14) zeggen dat

$$\frac{R}{4 \pi v^2 N e} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (28)$$

den trillingstijd ϑ_0 ver moet overtreffen. Dit zal des te beter het geval zijn naarmate N, dus de dichtheid van het gas kleiner is. Inderdaad is het duidelijk, dat bij genoegzaam kleine dichtheid elk molekuul onafhankelijk van de andere moet worden en de uitkomsten der elementaire theorie, die geheel afziet van de wederkeerige werking der deeltjes, juist moeten zijn.

Het zou niet gemakkelijk zijn aan te geven bij welke dichtheid de uitdrukking (28) de vereischte groote waarde verkrijgt. Daarom was het van belang aan te toonen, dat men, zoodra bij de waarneming langs de krachtlijnen een goed doublet gezien wordt, noodzakelijk ook bij de waarneming loodrecht op de krachtlijnen tot de elementaire theorie terugkomt.

Scheikunde. — De Heer MULDER biedt voor de Werken een verhandeling aan, getiteld: „*Over Peroxy-zwavelzuurzilver en Peroxy-azijnzuurzilver* (6e Verhandeling)."

Sterrenkunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN doet eene mededeeling aangaande het terugvinden van de *Komeet van* HOLMES volgens de berekeningen van H. J. ZWIERS.

In de Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen eerste sectie derde deel, vindt men eene verhandeling van den Heer H. J. ZWIERS over de loopbaan van de komeet van HOLMES, die van 8 November 1892 tot 13 Maart 1893 was waargenomen. Met groote zorg is door den Heer ZWIERS uit die waarnemingen de meest waarschijnlijke baan afgeleid, welke eene ellips bleek te zijn, waarin de komeet bij haar grootsten afstand van de zon tot dicht bij de Jupiterbaan naderde, en bij haar kleinsten afstand tot de zon nog buiten de baan van Mars bleef; de omloopstijd bedroeg ongeveer 6 jaar en 11 maanden. In 1898 en 1899 zou de komeet vermoedelijk weer zoo dicht bij de aarde komen, dat zij zou kunnen worden waargenomen.

De Heer ZWIERS heeft in de genoemde verhandeling de storingen berekend, welke de komeet tot het einde van 1898 zou ondergaan,

en later in eene verhandeling in de Astronomische Nachrichten, Band 149 pag. 9, heeft hij die storingsberekeningen voortgezet tot 9 September 1899. In eene daarbij gevoegde ephemeride heeft hij de plaatsen opgegeven, welke de komeet volgens zijne berekeningen aan den hemel zou moeten innemen. Naar aanleiding van deze ephemeride is de komeet den 10^{den} Juni door PERRINE op het Lick-observatorium als een zwak neveltje teruggevonden, dat in Rechte klimming 22^s,2 en in Declinatie 4′17″ van de berekende plaats afweek; de fout der ephemeride is dus klein. Verder bleek, dat de komeet zich juist bevond in de baan, die zij volgens de berekening van ZWIERS zou moeten afleggen, en dat men geheele overeenstemming tusschen de waargenomen en berekende plaats verkreeg door den omloopstijd 0,397 dag te verlengen. Daar ZWIERS de middelbare fout van den omloopstijd op ± 1 dag had geschat, blijkt de juistheid van de uitkomsten zijner berekeningen nog grooter te zijn dan hij vermoed had.

Vermoedelijk zal van de door ZWIERS berekende elementen alleen de omloopstijd een weinig moeten verbeterd worden; met zekerheid is dit echter eerst te zeggen, wanneer er meer waarnemingen omtrent de komeet zullen volbracht zijn. Voor het oogenblik heeft de Heer ZWIERS alleen eene verbeterde ephemeride berekend, in de onderstelling van eene verlenging van den omloopstijd met 0,4 dag. Eene geheel daarmede overeenstemmende ephemeride is in N° 464 van het Astronomical Journal afgedrukt.

Voor de Boekerij wordt aangeboden, namens den Heer WILH. KLINCKERT: „Das Licht, sein Ursprung und seine Function als Wärme, Electrizität, Magnetismus, Schwere und Gravitation".

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de vergadering.

(5 Juli 1899.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 30 September 1899.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Brief van den Heer H. C. PRINSEN GEERLIGS te Kagok Tegal, dankzeggende voor zijne benoeming tot Correspondent.

2°. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 10 Juli 1899, met toezending van een missive van den Franschen Gezant en van een werk, getiteld: „De l'extension du système décimal à la mesure de la circonférence" par E. GUYON.

Zal ter inzage gegeven worden aan de Leden der Commissie welke omtrent het vraagstuk der tiendeelige verdeeling van den dag en van den cirkelomtrek in de Junivergadering 1898 heeft geadviseerd.

3°. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 7 September 1899 met verzoek om bericht op een adres van de Commissie voor de voorbereiding der waarnemingen van de zonsverduistering in 1901 betreffende een rijkssubsidie.

Deze brief wordt in handen gesteld van een Commissie bestaande uit de Heeren KORTEWEG, KAMERLINGH ONNES en E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN om hierover te adviseeren in de volgende vergadering.

4°. Brief van de Kon. Natuurkundige Vereeniging in Nederlandsch-Indië dd. 22 Juli 1899 bericht gevende, dat op uitnoodiging der Regeering door haar een Commissie benoemd is, bestaande uit de Heeren S. FIGEE en A. C. ZEEMAN ter voorbereiding van de waarneming der totale zoneclips in 1901.

Dit schrijven zal aan de Commissie uit de Akademie voor de voorbereiding der waarnemingen worden toegezonden.

5°. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 20 September 1899 ter begeleiding van 3 programma's van het 7de internationaal Aardrijkskundig Congres te Berlijn.

6°. Brief van het Comité d'Organisation du Congrès international de Physique te Parijs te houden in het jaar 1900, ter begeleiding van een Programma met verzoek daarop de aandacht der Nederlandsche natuurkundigen te vestigen.

De Voorzitter meent dat aan dat verzoek het best voldaan kan worden, indien meerdere programma's worden aangevraagd en de natuurkundige leden der Akademie voor doelmatige verspreiding zorgen.

7°. Brief van den Heer J. TIDEMAN te 's Gravenhage, dd. 14 Juli 1899 inhoudende verzoek, dat de Afdeeling haar oordeel uitspreke over de vraag of het jaar 1900 of 1901 als het eerste jaar der 20ste eeuw moet aangemerkt worden.

De Voorzitter meent, dat dit geen wetenschappelijke kwestie is, en het dus niet op den weg der Afdeeling ligt zich hierover uit te spreken.

8⁰. Brief van den Heer M. MOURLON, dd. 20 September 1899 bericht gevende van de afzending van eenige afdrukjes van de 2me Edition de la Classification décimale appliquée aux Sciences géologiques. Zal aan de geologische leden der Afdeeling ter inzage worden gegeven.

9⁰. Circulaire van het British Association Committee on zoological and botanical publication.

Wordt aan den Heer HOEK, die over eene vroegere circulaire van het British Association Committee in 1896 advies heeft uitgebracht, ter inzage gegeven om na te gaan, of deze circulaire tot nadere opmerkingen aanleiding geeft.

Plantenkunde. — De Heer BEIJERINCK spreekt: „*Over de Indigovorming uit de Weede (Isatis tinctoria)*"[1]).

Eenige jaren geleden wenschte ik mij op de hoogte te stellen van de zoogenaamde „indigofermentatie" waarover door ALVAREZ nadere bijzonderheden waren medegedeeld. Hij onderzocht *Indigofera* en zegt dienaangaande het volgende[2]):

„Indien men een decoct van de plant maakt en dit steriliseert, na het in reageerbuizen of in PASTEUR'sche kolven gebracht te hebben, dan blijft de roodachtige kleur van de vloeistof vele maanden onveranderd, zonder dat er indigo ontstaat. Maar wanneer men er eenige mikroben van het huidje van een gewone indigofermentatie aan toevoegt, of ook de bijzondere bacterie, die daarbij werkzaam is, geisoleerd, dan ziet men na verloop van eenige uren een overvloedige indigovorming."

Ik trachtte toen uit weede (*Isatis tinctoria*), waarin volgens de literatuur indican, d. i. dezelfde indogoleverende stof zou voorkomen als in de andere indigoplanten, een decoct te maken, waarmede ik

---

[1]) Het was aanvankelijk mijn plan om te handelen „Over de rol der enzymen en bacteriën bij de indigovorming." Ik heb daarvan voorloopig afgezien en deel thans slechts een gedeelte mijner onderzoekingen mede, omdat mij gebleken is, dat ook de Heer HAZEWINKEL op het Proefstation voor Indigo te Klaten op Java, juist daarover belangrijke uitkomsten verkregen heeft, die echter om bijzondere redenen, tot nu toe alleen aan enkele deskundigen zijn medegedeeld. Toch zal ik het niet kunnen vermijden om in het volgende enkele door mij vastgestelde feiten aan te voeren, waarvan de prioriteit wellicht den Heer HAZEWINKEL toekomt, zonder dat ik in de gelegenheid ben daarop te wijzen. Één onbescheidenheid moet ik echter begaan: de Heer HAZEWINKEL heeft, reeds vóór mij, het feit vastgesteld, dat bij de splitsing van het indican, door het indigoenzym en door zuren, indoxyl wordt gevormd.

[2]) Comptes rendus T. 105, pag. 287, 1887.

de proef van ALVAREZ kon herhalen. Maar hoe ik het ook aanlegde, ik kon uit weede noch door koken, noch door extractie bij lage temperatuur, sap verkrijgen, dat aan de lucht onveranderd bleef. Steeds zet zich daaruit na korten tijd van zelf indigo af, zonder dat daarbij van den invloed van bacteriën of enzymen sprake kan zijn, zoodat het woord „indigofermentatie" hier geheel misplaatst zou wezen. Ook opzettelijk toegevoegde bacteriën of enzymen begunstigen de indigovorming uit weededecoct niet.

Later was ik echter in de gelegenheid om mij te overtuigen, dat de opgave van ALVAREZ juist is, zoowel met betrekking tot het decoct van *Indigofera leptostachya* als tot dat van *Polygonum tinctorium* [1]), voor welke laatste plant een overeenkomstig feit als ALVAREZ beschrijft ook reeds door MOLISCH is vastgesteld [2]).

Daardoor was voor mij het bewijs geleverd, dat de indigoplanten tot twee physiologisch verschillende groepen moeten behooren en ik onderwierp de betrokken chromogenen aan een verder onderzoek, waarbij het volgende is gebleken.

Het chromogeen van de weede is niet zooals gewoonlijk wordt aangenomen indican, maar het zeer vergankelijke indoxyl $C^8 H^7 NO$. Daarentegen bevatten *Indigofera leptostachya* en *Polygonum tinctorium* het standvastige glucosid indican, waarvan de bestanddeelen, in overeenstemming met het door MARCHLEWSKI en RADCLIFFE [3]) uitgesproken vermoeden, indoxyl en suiker zijn, hetgeen het eerste door den Heer HAZEWINKEL, en zonder dat ik van zijn onderzoek kennis droeg, ook door mij tot zekerheid is gebracht. Daar de weede als „indoxylplant" geen indigoglukosid bevat, ontbreekt daarin eveneens een enzym om dit glukosid te ontleden. De twee genoemde „indicanplanten" daarentegen bevatten wel zulk een enzym, wat reeds in 1893 door den Heer VAN LOOKEREN CAMPAGNE ten opzichte van *Indigofera* waarschijnlijk was gemaakt [4]). Ik heb dit enzym, al is het ook in ruwen toestand, op vrij groote schaal bereid en hoop de daarmede genomen proeven later te beschrijven.

Het belangrijke verschil, dat tusschen „indoxyl-" en „indican-

[1]) Een groote hoeveelheid materiaal van deze *Indigofera*, zoowel planten als zaden, heb ik te danken aan den Heer VAN LOOKEREN CAMPAGNE te Wageningen. Deze interessante, uit Natal afkomstige plant, is op den vollen grond in den tuin te Delft gekweekt zeer rijk aan indican; te Wageningen waren vele exemplaren dezen zomer meer dan 1.50 Meter hoog geworden. *Polygonum tinctorium* komt uit China en is, evenals de weede, in den zaadhandel van VILMORIN te Parijs.

[2]) Sitz.ber. d. Akad. d. Wiss. zu Wien. Math. Naturw. Klasse Bd 107 pg. 758, 1898.

[3]) Journ. Soc. for chem. Industry T. 87 pag. 430, 1898; Chem. Centralblatt Bd 65 pag. 204, 1898. Dankbaar gedenk ik de hulp, welke mijn chemische collega's HOOGEWERFF en BEHRENS mij bij het determineeren van het indoxyl verleend hebben.

[4]) Verslag omtrent onderzoekingen over indigo, pag. 12 Samarang 1893.

planten" bestaat, wordt vooral bij de verschillende extractiemethoden bemerkbaar. Daarover het volgende.

Extraheert men „indicanplanten" met water beneden de temperatuur waarbij het indigoenzym onwerkzaam wordt, bijv. beneden 40° C. of 50° C. („koude extractie"), en zorgt men daarbij voor volledige luchtafsluiting, dan verkrijgt men een indoxyloplossing. Worden diezelfde „indicanplanten" daarentegen door koken geëxtraheerd („decoctie") dan zal het indigoenzym vernietigd worden en men verkrijgt, onafhankelijk van luchtafsluiting of luchttoetreding, een indicanoplossing. Zoodanige indicanoplossing is bij afsluiting van mikroben volkomen houdbaar, maar kan, hetzij door het afzonderlijk bereide indigoenzym, of door zekere bacteriën en gistsoorten, of eindelijk door koken met zuren in de bestanddeelen indoxyl en suiker omgezet worden. Ik heb daaruit het „ruw indican" in drogen toestand bereid door het droog indampen der decocten, zoowel van *Indigofera leptostachya* als van *Polygonum tinctorium*. De daarbij verkregen lakachtige bruine massa is broos en kan goed gepoederd worden.

De weede als „indoxylplant", geeft daarentegen bij „koude extractie" en bij „decoctie" steeds hetzelfde product, n.l. een indoxyloplossing. Hierbij moet in beide gevallen zooveel mogelijk voor luchtafsluiting gezorgd worden om te voorkomen, dat dit zoo gemakkelijk oxydeerbare lichaam reeds in het blad zelve wordt omgezet, want dan is het indigoblauw verloren. Bovendien geeft luchttoetreding in een afstervend weedeblad nog op een andere wijze tot indoxylverlies aanleiding onder vorming van onbekende kleurlooze en bruine stoffen.

Een voldoende luchtafsluiting wordt bij de extractie het gemakkelijkst op de volgende wijze verkregen [1]). Een goed sluitende wijdmonds stopflesch wordt geheel met weedebladen aangevuld, men overgiet deze met warm water, drukt de bladen aan tot de lucht verdrongen is en sluit de stop zoodanig, dat de laatste luchtbel weg is. Door de luchtafsluiting, geholpen door de hooge temperatuur, sterven de bladen spoedig af en reeds na weinige uren kan men een heldere lichtgele vloeistof afgieten, welke rijk is aan indoxyl. Voegt men daaraan wat alkali toe en blaast er lucht door, dan slaat het indigoblauw neer, waarvan de kleur eerst zuiver voor den dag komt na aanzuring. Bij voldoende extractietijd verkrijgt men op die wijze uit weede een vloeistof waarvan het indoxylgehalte, volgens REINWARDT [2]),

---

[1]) De technische bereiding van indigo uit weede vindt men beschreven in GIOBERT, Traité sur le Pastel, Paris 1813, en DE PUYMAURIN, Instruction sur l'art d'extraire l'Indigo du Pastel, Paris 1813.

[2]) In een Rapport van 6 December 1812 aan den Voorzitter der Landbouwcommissie van het Departement van de Zuiderzee, dat zich als manuscript in de Bibliotheek der Akademie bevindt.

die in 1812 de decoctiemethode op vrij groote schaal heeft toegepast, beantwoordt aan 0,3 pCt „zuivere indigo" ten opzichte van de versche bladen, welk bedrag in het Zuiden tot het dubbele zou kunnen stijgen. Bedenkt men dat het indoxyl vooral in de jongste, nog in celdeeling verkeerende organen is opgehoopt, in volwassen deelen belangrijk vermindert en in oude bladen geheel of bijna geheel ontbreekt, dan kan men daaruit afleiden, dat de eerste meer dan 0.3 pCt. zouden moeten bevatten. Daar in de weedebladeren omstreeks 85 pCt. water voorkomt zou dit aan iets minder dan 2 pCt. indoxyl in de droge stof beantwoorden [1]).

De eigenschappen van het op de eene of de andere wijze verkregen indoxylhoudende plantensap zijn de volgende. Het is een lichtgele, in de koude prachtig groen fluoresceerende vloeistof; bij verwarming vermindert de fluorescentie, die bij afkoeling weer terugkeert. De reactie is zwak maar duidelijk zuur, natuurlijk niet door het neutraal reageerende indoxyl maar door plantenzuren. Aan de lucht vormt zich op de oppervlakte der vloeistof een koperrood vlies van indigoblauw



$$2(C^8H^7NO) + O^2 = C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2H^2O$$

maar dit geschiedt in de zwak zure oplossingen zoo langzaam, dat droogdampen aan de lucht, zonder al te groot indoxylverlies mogelijk is. Het indoxyl zelve is oplosbaar in water, aether, alkohol en chloroform, in de beide laatste onder langzame ontleding.

Zoodra de vloeistof alkalisch wordt, hoe zwak ook, oxydeert het indoxyl aan de lucht met groote snelheid tot indigoblauw.

De bewering van BRÉAUDAT [2]), dat in het sap van *Isatis* een oxydase zou voorkomen, waardoor deze oxydatie wordt bewerkt, is niet bewezen; in geen der drie indigoplanten heb ik een uit indoxyl indigoblauw voortbrengende oxydase kunnen aantoonen. Bereidt men n.l. uit de bladen „ruwenzym" door fijn wrijven onder, en extraheeren met sterken alkohol, waarbij na uitpersen en drogen een volkomen kleurloos poeder wordt verkregen, waarin alle aanwezige enzymen voorkomen, dan vindt men, dat de oxydeerende werking daarvan op een indoxyloplossing gering is, spoedig ophoudt en door kook-

[1]) Maar volgens een opgave van GEORGIEVICS, Der Indigo, pag. 2 en 18, Wien 1892, zou het indigogehalte van de weede slechts 0,03 pCt bedragen. In mijn laboratorium vond de Heer VAN HASSELT in een bepaald geval 0.05 pCt. in een ander c.a. 0.07 pCt. indigoblauw ten opzichte van het gewicht der levende bladen, welk laatste getal met c.a 0,1 pCt. indoxyl ten opzichte van het drooggewicht overeenkomt.

[2]) Comptes rendus T. 127, pag. 769, 1898 en T. 128, pag. 1478, 1898.

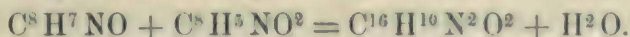
hitte niet verandert, dat wil zeggen, niet aan oxydase kan worden toegeschreven, maar van zuiver physischen aard is [1]).

Wel ontstaat er bij het langzame afsterven van weedebladen in de lucht een stof, welke tot een volledige vernietiging van het indoxyl aanleiding geeft, maar over de natuur van dit lichaam kan ik nog geen vermoeden uitspreken. Mocht het blijken tot de groep der oxydasen te behooren, dan staat het met de indigovorming uit indoxyl toch in geen andere betrekking, dan dat het daarvoor zeer nadeelig is. Bij de indicanplanten wordt hetzelfde waargenomen. Bij *Indigofera* is deze vernietigende werking zelfs zoo sterk, dat daardoor de „alkoholproef'', waarover later, bij deze plant geheel mislukt.

Ook waterstofsuperoxyd doet het indoxyl langzaam uit de oplossingen verdwijnen, zonder dat daarbij gekleurde producten ontstaan.

Sterke zuren bevorderen even als alkaliën hoezeer in veel mindere mate dan deze, de indigovorming uit indoxyl, waarbij echter steeds een deel van het indoxyl in een bruinzwarte stof verandert.

In zwak alkalische en in matig zure oplossingen geeft indoxyl, met isatine verwarmd, ook bij afwezigheid van lucht, een neerslag van indigorood, dat met indigoblauw isomeer is



$$C^8H^7NO + C^8H^5NO^2 = C^{16}H^{10}N^2O^2 + H^2O.$$

Dit neerslag bezinkt snel uit alkalische oplossingen als fijne roode, uit zure als grovere donkere kristalnaalden en is zeer gemakkelijk te filtreeren. Het is oplosbaar in alkohol en kan daardoor van het indigoblauw gescheiden worden. Verwarmt men een indicanoplossing met isatine en verdund zoutzuur, dan slaat al het vrijkomende indoxyl als indigorood neer, en ik meen, dat daarop eene goede kwantitatieve indicanbepaling kan gegrond worden.

Al de hier genoemde eigenschappen van de indoxylhoudende plantensappen worden in de literatuur ook opgegeven van het chemisch bereide indoxyl, uitgezonderd het gedrag tegenover isatine en zoutzuur, dat waarschijnlijk ten opzichte van het laatste niet onderzocht is.

De natuurlijke indigo, uit weede bereid, bevat een kleine hoeveelheid indigorood. Of dit indogorood uit hetzelfde indoxyl ontstaat als 't blauw, of wel uit een isomeer indoxyl, kan ik niet beoordeelen. Indigorood kon ik overigens ook aantoonen in de indigo bereid uit indican, hetzij langs chemischen weg door koken met zoutzuur of door bacteriën, of ook door enzymen. Een isomeer indoxyl zou dus ook aan een isomeer indican moeten beantwoorden.

---

[1]) In een porceleinen schaaltje bevordert de randmeniscus de oxydatie van het indoxyl tot indigoblauw juist op dezelfde wijze als "ruwenzym", dat in poedervorm op de vloeistof gestrooid wordt.

Voor het aantoonen van indigo in de indigoplanten zelve heeft Molisch in 1893 zijn „alkoholproef" beschreven, waarop hij later herhaaldelijk is teruggekomen [1]). Hierbij worden de te onderzoeken plantendeelen in een besloten atmospheer aan alkohol- of chloroformdamp blootgesteld, bijv. door ze in een glasdoos te plaatsen, waarin een schaaltje dezer stoffen is opgesteld. Bij het langzame afsterven worden alle indigoplanten hierbij meer of minder blauw, hetgeen zichtbaar wordt, nadat de bladgroenkleurstof door extractie met alkohol is verwijderd. Het bleek mij echter, dat daarbij nooit al het aanwezige indoxyl of indican in indigo verandert. Het beste gelukt de alkoholproef bij *Polygonum tinctorium*, waar ten minste het meeste indoxyl tot indigo wordt. Bij de weede is het resultaat zeer afhankelijk van den duur, welke de proef vereischt, zelfs van het jaargetijde, maar steeds gaat slechts een deel, al kan het ook een groot deel zijn, van 't indoxyl in indigo over. Bij *Indigofera* slaat alleen een weinig indigo in de jongste blaadjes en knoppen neer, terwijl de oudere bladen geheel kleurloos worden, hoezeer zij uiterst rijk aan indican zijn, zoodat daarvoor de „alkoholproef" zonder eenige waarde is [2]).

Bij de weede als indoxylplant kan men de „alkoholproef" verbeteren door er een „ammoniakproef" van te maken, waardoor het rendement aan indigo veel grooter wordt. Stelt men namelijk naast de weedebladen in de glasdoos een schaaltje ammoniak in plaats van alkohol, dan sterft het blad bijna onmiddellijk; hierbij wordt het eerst intensief geel en dan donker blauw door de indoxyloxydatie. Extraheert men nu met alkohol dan verkrijgt men bladen, welke zeer donker blauw zijn vergeleken met de lichtblauwe alkoholbladen. De ammoniakproef leert, dat alle groeiende deelen van de weede, zelfs de wortels, de zaadlobben en het hypocotyl, indoxyl bevatten.

De verklaring van de „alkoholproef" is natuurlijk verschillend voor de verschillende indigoplanten. Deze verklaring moet tevens rekening houden met het volgende feit: Plotseling gedoode bladen, bijv. bladen, welke in stoom bij 100° C. gehouden zijn, kleuren zich aan de lucht niet, noch bij weede, noch bij *Polygonum*, noch bij *Indigofera*, waarom doen zij dat dan wel bij langzaam afsterven?

---

[1]) Sitz.ber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien Bd. 102, Abt. 1, pag. 269, 1893; Bd. 107, pag. 758, 1898, en Berichte d. deutsch Botan. Gesellsch. Bd. 17, pag. 230, 1899.

[2]) Geheel ten onrechte beweert Molisch: „Die präcisesten Resultate erhält man bei *Indigofera* mit der Alkoholprobe", en even onjuist is zijn stelling „Durchwegs war zu bemerken, dass die in Europa gezogenen Pflanzen (von *Indigofera*) auffallend viel weniger Indigo liefern wie die tropischen" (Berichte d. deutsch. Bot. Ges. Bd. 17, pag. 231, 1899).

Het antwoord ligt, wat *Polygonum* en *Indigofera* betreft ten deele voor de hand: door de kookhitte is het indigoenzym vernietigd, het indican kan derhalve niet meer gesplitst worden. Bij langzaam afsterven daarentegen kan het indigoenzym wel tot werking komen en er ontstaat indoxyl. Maar de verklaring van het tweede gedeelte der omzetting, nl. van het indoxyl tot indigo, — tevens het eenige wat bij de weede als indoxylplant toelichting vereischt, — is minder duidelijk. Ik geloof dat de toedracht de volgende is. In langzaam afstervende bladen gaat het indoxyl daarom in indigoblauw over, omdat bij dezen vorm van afsterven een weinig alkali ontstaat. In plotseling gedoode bladen heeft deze alkalivorming niet plaats, zij worden niet blauw en het indoxyl verdwijnt daaruit op andere wijze.

Liet zich in de bladen der indigoplanten een op indoxyl inwerkende oxydase aantoonen, dan zou dit de inwerking van hoogere en lagere temperaturen zeker goed verklaren. Maar, gelijk ik gezegd heb, ik kon mij van het bestaan daarvan niet overtuigen, zoodat ik tot de alkali-hypothese wel gedwongen word.

De oorzaak van het groote tekort aan indigoblauw, dat zooals boven is opgemerkt, de waarde van de „alkoholproef" vermindert, is daarin gelegen, dat bij het langzame afsterven der bladen *in de lucht* een belangrijke hoeveelheid indoxyl op onbekende wijze verloren gaat. En daarin zie ik een van de redenen, waarom in weedebladen bij de „ammoniakproef" zooveel meer indigo ontstaat dan bij de „alkoholproef", omdat de eerste met bijna plotseling afsterven gepaard gaat, terwijl dit bij de laatste veel meer tijd vordert.

Bij *Indigofera* ontstaat bij de alkoholproef, gelijk reeds gezegd, bijna in 't geheel geen indigo. Ik heb daarom getracht deze proef door een betere te vervangen, hetgeen op de volgende wijze gelukt is, en waardoor ook met *Polygonum* een uitmuntend resultaat wordt verkregen.

Bij de directe inwerking van ammoniak vormen de indicanplanten volstrekt geen indigo, want daardoor wordt niet alleen het protoplasma gedood, maar wordt ook het indigoenzym zoo snel vernietigd, dat het de indican niet ontleden kan. Maar men kan vóór de inwerking van den alkalischen damp uit het indican eerst indoxyl in vrijheid stellen, hetgeen, zooals reeds bij de methode der „koude extractie" is opgemerkt, geschiedt wanneer de planten bij volledige luchtafsluiting afsterven, dat nu echter zoo moet gebeuren, dat het indoxyl in de plant zelve blijft. Indicanplanten worden zoodoende tot „doode indoxylplanten" en kunnen dan, evenals de weede, met uitmuntend gevolg aan de „ammoniakproef" worden onderworpen.

Verreweg het eenvoudigst gelukt dit door de plantendeelen, door volledige onderdompeling in kwikzilver te doen afsterven, waarbij de

verstikking verrassend snel intreedt en het protoplasma permeabel wordt. Bij een geschikte temperatuur [1]) is na eenige uren het indican door het indigoenzym ontleed en het gevormde indoxyl blijft in het blad, al is het ook niet uitsluitend in de cellen, waarin oorspronkelijk het indican zat. Men neemt nu het blad uit 't kwik, laat ammoniakdamp inwerken en extraheert door uitkoken met alkohol en wat zoutzuur de bladgroenkleurstof. Zelfs oude *Indigofera*-bladen, welke bij de „alkoholproef" kleurloos worden, kleuren zich bij deze „kwik-ammoniakproef" prachtig blauw.

Voor dat ik tot de kwikonderdompeling was gekomen, onderzocht ik het gevolg van het afsterven in waterstof, koolzuur en het vacuum, evenals bij de kwikproef, gevolgd door blootstelling aan amoniakdamp en extractie van de bladgroenkleurstof met alkohol.

Was de waterstof met wat lucht gemengd, dan deed zich het zonderlinge verschijnsel voor, dat het indoxyl zoo volkomen uit de bladen verdween, dat zij na de genoemde behandeling geheel kleurloos werden, terwijl zuivere waterstof intensief blauwe bladen opleverde.

In de koolzuuratmospheer ontstond behalve indigoblauw een weinig bruine kleurstof, waarschijnlijk omdat het koolzuur niet geheel luchtvrij was. De inwerking van zuiver koolzuur heb ik nog niet onderzocht.

Het vacuum, in een barometerbuis boven kwik, geeft hetzelfde resultaat als de kwikonderdompeling, maar is natuurlijk omslachtiger.

Ten nauwste met het voorafgaande in verband is het volgende verschijnsel. Bij vele bladen vormt zich, bij gedeeltelijk afsterven, een gekleurde strook juist op de grens tusschen het levende en het afgestorven weefsel; bij de weede en bij *Polygonum tinctorium* is de kleurstof dier strook indigo [2]). Het best gelukt de proef als men een blad gedeeltelijk doodt door het een oogenblik in den damp van kokend water te houden. Het gedoode deel blijft groen, al is het ook iets meer bruinachtig dan het levende.

Wat de weede betreft, geloof ik, dat het verschijnsel als volgt verklaard moet worden.

Op de grens tusschen het doode en het levende weefsel moet een strook van cellen voorkomen, welke in een toestand van langzaam afsterven verkeert. Volgens de voorafgaande uiteenzetting zal daarin alkali ontstaan en het indoxyl zal daardoor snel genoeg geoxydeerd worden tot indigoblauw om niet op ander wijze te verdwijnen. Brengt men het ten deele gedoode blad onmiddellijk in

[1]) De invloed van de temperatuur op de werking van het indigoenzym is belangwekkend, ik hoop daarop later terug te komen.

[2]) Bij de weede slaagt deze proef het beste met bladen uit de rozetten van het eerste jaar in Juni. Met *Polygonum* altijd even goed.

ammoniakdamp, dan wordt het, gelijk te verwachten was, geheel en al gelijkmatig blauw. Blijft het eenigen tijd liggen, dan gaat uit het doode deel wat indoxyl verloren, en het kleurt zich bij de ammoniakproef minder sterk dan 't levende.

Voor *Polygonum tinctorium* is de verklaring eenigszins anders, omdat daarin het indoxyl vooraf ontstaan moet door enzymwerking. Door den heeten waterdamp wordt het daarbij werkzame indigo-enzym in het snel afstervend bladdeel vernietigd, maar op de grens tusschen het levende en het doode deel moeten zich cellen bevinden, waarin wel het protoplasma gedood of beschadigd is, maar waarin het enzym actief is gebleven. Bij het afsterven wordt het protoplasma permeabel, indican en enzym mengen zich en indoxylvorming is het gevolg. Maar juist in dezelfde cellen ontstaat, tengevolge van het langzame afsterven een alkalische reactie, waardoor het indoxyl spoedig tot indigoblauw oxydeert, dat dus alleen in de grenscellen neerslaat. In ammoniakdamp gebracht blijft het levende evenals het doode deel, in tegenstelling tot het weedeblad, ongekleurd, wat na 't voorafgaande geen nadere toelichting vereischt.

Natuurlijk zouden ook deze verschijnselen een iets eenvoudiger verklaring vinden, indien zij op de werking van oxydase konden teruggevoerd worden, welke van het begin af aan voorhanden was. Maar een uit indoxyl indigo voortbrengende oxydase is, gelijk gezegd, niet aan te toonen.

Ten slotte wil ik nog opmerken, dat sommige andere verschijnselen, welke aan den invloed van een „wondprikkel" worden toegeschreven, bijvoorbeeld de vorming van rood pigment en de ontwikkeling van warmte in verwonde plantendeelen, wellicht eveneens berusten op alkalivorming in of nabij de beschadigde cellen.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt aan de dissertatie van Dr. W. Reinders: „*Mengkristallen van kwikiodid en kwikbromid*" en doet daaromtrent de volgende mededeeling:

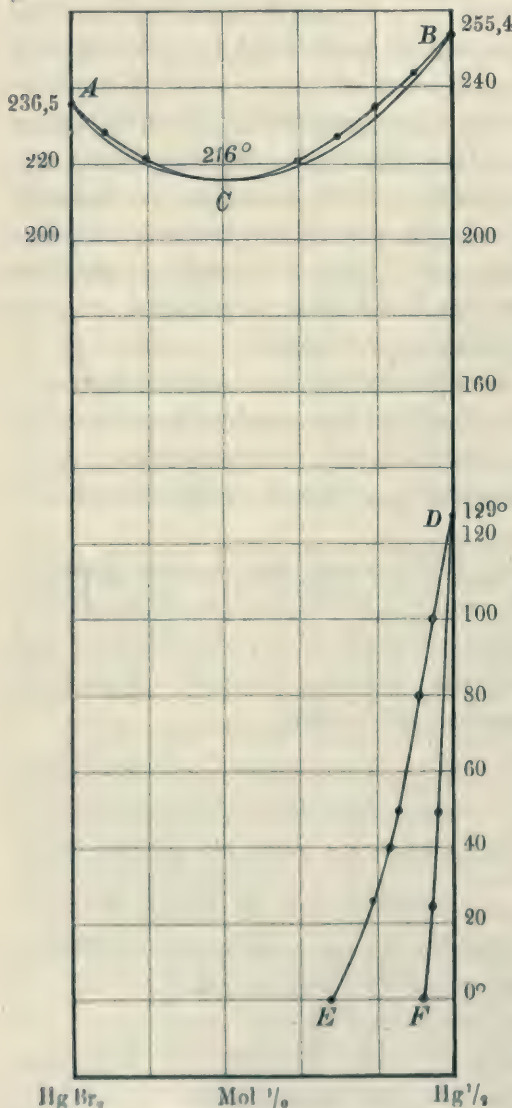
Dit onderzoek is eene tweede bijdrage tot de kennis der verschijnselen, die zich kunnen voordoen bij de stolling van gesmolten mengsels van twee stoffen tot mengkristallen en bij de omzetting van die mengkristallen in eene andere modificatie.

Van de vele typen, die volgens de theoretische ontwikkeling, door Spreker gegeven (zie Verslag der Akademievergadering van 24 Sept. 1898 blz. 134), mogelijk zijn, is hier een der eenvoudigste verwezenlijkt.

De smeltlijn is eene continu verloopende kromme, hetgeen zeggen wil, dat zich slechts éene reeks mengkristallen uit de smelt afzet, wier samenstelling zich gradueel wijzigt met die der smelt.

De smeltlijn, die zich uitstrekt van 236°.5, het smeltpunt van $HgBr_2$ tot 255°.4 het smeltpunt van HgI_2 vertoont een minimum bij 216°.1 en 59 pCt. Molek. $HgBr_2$. In dit minimumpunt stolt de smelt tot mengkristallen van gelijke samenstelling.

Rechts daarvan bevatten de kristallen een hooger bedrag aan HgI_2, links van dit punt een hooger bedrag aan $HgBr_2$ dan de smelt. De verschillen zijn echter niet groot; de lijn der kristallen (onderste kromme *ACB*) loopt dicht langs de smeltlijn (bovenste kromme *ACB*).



Beneden 216° kunnen dus bestaan mengkristallen in alle verhoudingen. Zij behooren tot het rhombische kristalstelsel. Bij 127° wordt het zuivere HgI_2 omgezet in tetragonale roode kristallen (punt *D*).

Dit overgangspunt wordt door de bijmenging van $HgBr_2$ verlaagd. Bovendien gaat het over in een overgangs*interval*, bepaald door eene grenslijn *DE* der gele kristallen, welke van 127° en 0 pCt. $HgBr_2$ loopt tot 0° en 33 pCt. $HgBr_2$ en eene grenslijn der roode kristallen (*DF*) loopende van 127° tot 0° en 8.6 pCt. Molek. $HgBr_2$.

De beteekenis dezer beide lijnen is de volgende. Beneden eene temperatuur, aangegeven door de lijn *DE*, moeten mengkristallen van bepaalde concentratie zich gaan ontmengen onder afscheiding van roode mengkristallen behoorende bij de lijn *DF*. De samenstelling van beiden verschuift bij temperatuurdaling, totdat bij voldoend lage temperatuur homogene roode kristallen overgebleven zijn.

Daar beide lijnen reeds bij klein gehalte aan $HgBr_2$ tamelijk ver uiteen liggen, is het temperatuur interval, waarover de totale transformatie plaats vindt, zeer aanzienlijk. Bovendien ondervindt zij groote vertraging. Daardoor was noch langs dilatometrischen, noch langs thermischen weg de vaststelling van het overgangsinterval mogelijk.

Door waarneming der kleursverandering bleek het mogelijk te bepalen, bij welke samenstelling de roode kristallen bij bepaalde temperatuur geheel in gele veranderden. Hierbij werd gebruik gemaakt van de omstandigheid, dat gele mengkristallen tot aan een gehalte van 20 pCt. Mol. $HgBr_2$ bij gewone temperatuur door wrijving in roode te veranderen zijn.

Het begin van den omslag der roode in gele kon langs dezen weg niet gevonden worden. Om hiertoe te geraken werden de kristallen bestudeerd, die zich uit gemengde oplossingen afzetten bij constante temperatuur.

Door een voldoend aantal oplossingen mengkristallen te laten afzetten kon ten slotte de oplossing gevonden worden, waaruit zich zoowel roode als gele mengkristallen afzetten en welke alzoo voorstellen de beide punten van *DE* en *DF*, welke op dezelfde temperatuurlijn gelegen zijn.

Theoretisch moet de aard van het oplosmiddel hierop geen invloed hebben. Deze conclusie werd bevestigd door de uitkomsten van een onderzoek met aceton en met alcohol als oplosmiddelen. In weerwil dat zoowel de absolute waarden der oplosbaarheden der beide kwikzouten als hunne verhouding veel verschilden, werden dezelfde waarden gevonden voor de coëxisteerende gele en roode kristallen.

Verder dan 0° konden echter ook langs dezen weg geene punten van *DE* en *DF* bepaald worden. De richting der beide lijnen duidt aan, dat, indien er een overgangspunt bij $HgBr_2$ bestaat, dit vermoedelijk bij lage temperatuur zal gelegen zijn. Een onderzoek in die richting ingesteld, leverde tot —83° geenerlei aanwijzing van een overgang.

Nog zij gememoreerd, dat reeds bij gewone en in sterkere mate bij hoogere temperatuur, vast $HgBr_2$ en HgI_2 in elkander diffundeeren, zoodat de overgangstemperatuur van een fijn gewreven mechanisch mengsel nagenoeg overeenstemt met die, welke voor mengkristallen van een zelfde percentage $HgBr_2$ moet gelden.

Eindelijk kon met behulp van de bekende omzettingswarmte van het kwikiodide voor niet te groote bijmenging van $HgBr_2$ geconstateerd worden, dat het beloop der lijnen *DE* en *DF* overeenstemde met eene formule, door Rothmund onlangs afgeleid voor het geval de concentraties der beide coëxisteerende phasen bekend zijn. Dit is de eerste maal dat voor de betrekking tusschen twee vaste oplossingen de wetten der verdunde oplossingen konden geverifieerd worden.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet eene mededeeling namens de Heeren ERNST COHEN en C. VAN EYK, getiteld: *„De Enantiotropie van het Tin"* II.

1. Wij hebben onze onderzoekingen over het grauwe (stabiele) en witte (metastabiele) tin [1]) voortgezet, en stelden ons in de eerste plaats de vraag, hoe het gesteld is met de omzettingssnelheid van de witte in de grauwe modificatie.

Volgens onze eerste mededeeling is die snelheid nul bij + 20° C. (het overgangspunt).

Wij hadden gedurende onze proeven den indruk gekregen, dat de overgang wit tin → grauw tin bij — 83° langzamer verliep dan bij eenigszins hoogere temperaturen.

Een dergelijk verschijnsel herinnert aan de kristallisatie van onderkoelde gesmolten stoffen: de kristallisatiesnelheid stijgt bij dalende temperatuur van 't smeltpunt af tot zeker maximum, om daarna weder te dalen. [2])

2. Wij vulden een dilatometer (inhoud 2 ccm.) met grauw tin, dat reeds herhaalde malen de omzetting in beide richtingen had doorgemaakt. Door verwarming van den dilatometer gedurende enkele oogenblikken op 50° werd een deel van den inhoud in wit tin omgezet. Daarna werd, ten einde bij zeer lage temperatuur geen last te ondervinden van eventueel uitkristalliseeren van zout, de dilatometer aangevuld met een oplossing van pinkzout in alkohol.

De dilatometer werd nu achtereenvolgens in verschillende baden van konstante temperatuur gedompeld.

Daar de omzetting wit tin → grauw tin met sterke voluumvermeerdering gepaard gaat, is de stijging (per minuut b.v.) der vloeistof in de kapillair van den dilatometer een maat voor de gezochte omzettingssnelheid. Men dient er natuurlijk voor te zorgen, dat de zich omzettende hoeveelheid wit tin gedurende het geheele verloop der proeven konstant blijft. Daarom werd de kapillaire buis van den dilatometer zeer nauw genomen: uiterst geringe hoeveelheden omgezet wit tin geven dan toch voldoende stijgingen; 1 mm. der kapillair = 0,00028 ccm. Stellen wij voorloopig het spec. gew. van het witte tin op 7,3, dat van het grauwe op 5,8, dan geeft de omzetting van 8 mgr. wit tin in de grauwe modificatie een stijging van 1 mm. Zoo werd gevonden:

---

[1]) Deze Verslagen, 24 Juni 1899.

[2]) Vergel. GERNEZ, Journal de Physique (2) 4. (1885) p. 349.
TAMMANN, Zeitschr. für phys. Chemie o.a. 23, 326 (1888).
COHEN, Deze Verslagen 25 Februari 1899.

Temperatuur —83° (Brei van vast koolzuur en alcohol).

Tijd in minuten	Hoogte van het vloeistofniveau in den dilatometer (in mm.)	$\frac{\Delta h}{\Delta t}$	
0	100.2		
		2.3	
1	102.5		
		2.5	
2	105.0		
		2 5	
3	107.5		Gemiddelde stijging
		2.5	
4	110.0		
		2.5	per minuut
5	112.5		
		2.5	
6	115.0		2.5 mm.
		2.6	
8	120 2		
		2.8	
9	123.0		
		2.7	
10	125.7		

Temperatuur —48°.

0	44.0		
		5.0	
1	249.0		
		4.5	
2	253.5		Gemiddelde stijging
		4.5	
3	258.0		
		5.0	per minuut
4	263.0		
		4.0	
5	267.0		4.5 mm.
		4.0	
6	271.0		
		4.0	
8	279.0		

Temperatuur —15° (Kryohydraat van NH_4 Cl.)

0	232		
		0.40	
3	233.2		
		0.45	Gemiddelde stijging
7	235.0		
		0.44	
12	237.2		per minuut
		0.43	
15	338.5		
		0.50	0.4 m.m.
24	243.0		
		0.33	
30	245.0		

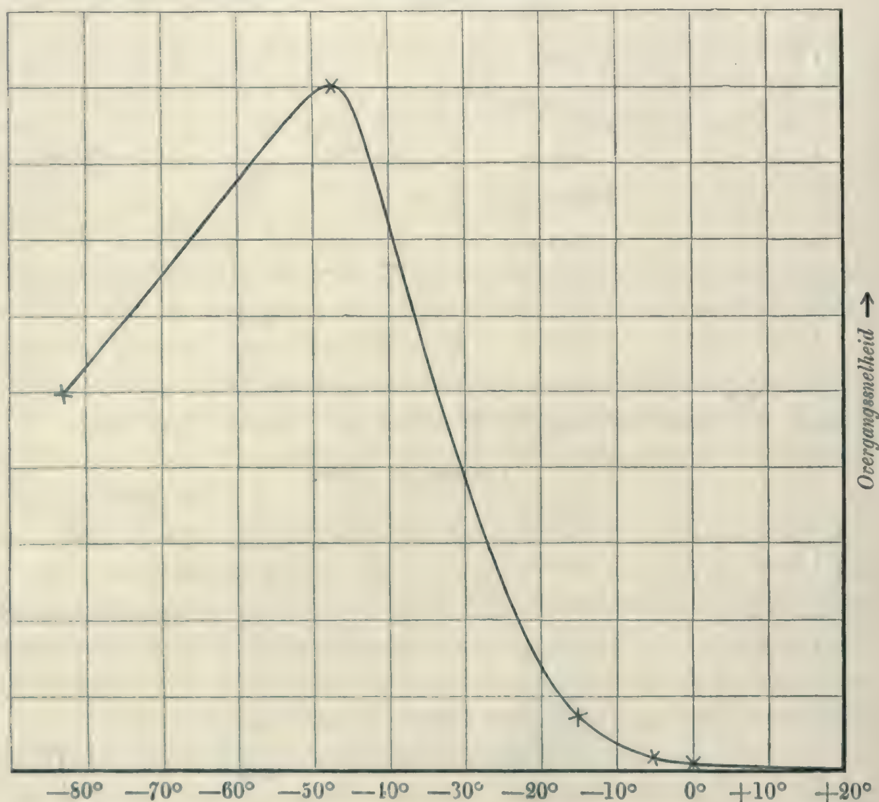
Temperatuur — 5° (Kryohydraat van Mg SO_4).

0	82		Gemiddelde stijging
		0.07	per minuut
1200	167		0.07 mm.

Temperatuur 0°.

0	186		Gemiddelde stijging
		0.03	per minuut
1230	234		0.04 m.m.

Konstrueert men met behulp van deze gegevens eene kurve, waarvan de ordinaten de omzettingssnelheden, de abscissen de temperaturen zijn, dan ontstaat nevensgaande figuur.



Deze kurve toont geheel hetzelfde verloop, als die, waarvan hierboven sprake was. Er is een maximumsnelheid bij ongeveer — 48°; dit komt dus geheel overeen met het feit, dat wij den indruk hadden gekregen, dat de omzetting langzamer verliep bij — 83° dan bij eenigszins hoogere temperaturen.

Wanneer men dus gewoon wit tin in de grauwe modificatie wil omzetten, dan zal men als temperatuur voor die omzetting eene kiezen, die in de buurt van — 48° ligt.

3. Tot dusverre was ons onderzoek uitgevoerd met grauw tin, afkomstig van Prof. HJELT te Helsingfors; het was *Banca* tin, dat in een tinmagazijn te Helsingfors uiteengevallen was. De vraag was nu, of men de omzetting geheel in de hand had, d. w. z. of het mogelijk zou zijn, een willekeurig stuk wit tin geheel in de grauwe modificatie om te zetten.

Onze onderzoekingen in die richting zijn met gunstigen uitslag bekroond. Wij brengen hier onzen dank aan den Heer W. HOVY te Amsterdam, die ons vergunning gaf in zijne brouwerij gebruik

te maken van een der z. g. verdampers, een reservoir, waardoor onafgebroken een stroom pekel gaat, welks temperatuur gedurende onze proeven tusschen — 7° C. en — 4° C. schommelde.

Het resultaat onzer proeven is, in 't kort, het volgende: (het gebruikte tin was afkomstig van een schuitje *Banca* tin, in de verzameling van het laboratorium aanwezig).

a. Volkomen droog wit tin, in den vorm van een blokje, wordt bij de genoemde temperaturen in grauw tin omgezet. Het proces verloopt langzaam en begint aan de randen.

b. Volkomen droog wit tin in blokvorm, in aanraking met sporen grauw tin in poedervorm, zet zich om, doch sneller: de omzetting begint op de plaatsen, waar het witte tin met het grauwe in aanraking is.

c. Wit tin in blokvorm, gedompeld in een pinkzoutoplossing, zet zich sneller om, dan bij de combinatie onder *b* genoemd.

d. Wit tin in blokvorm, gedompeld in pinkzoutoplossing en buitendien in aanraking met sporen van grauw tin, zet zich sneller om dan de combinatie in *c* genoemd.

e. Wordt het witte tin in den vorm van vijlsel aan de lage temperatuur blootgesteld, dan verloopt het proces zeer veel sneller, dan wanneer het tin zich in blokvorm bevindt. De opvolging in omzettingssnelheid onder de omstandigheden, zooals die bij bloktin onder *a*, *b*, *c*, *d* opgegeven is, blijft dezelfde.

4. Onder alle omstandigheden werkt dus het grauwe tin als het ware *besmettelijk*. Is de omzetting eenmaal in gang, dan gaat zij ook bij hoogere temperaturen (tot + 20° C.) verder. *Onderzoekers op dit gebied dienen dus voorzichtig te zijn en er voor te zorgen, dat geen sporen grauw tin in tinmagazijnen geïmporteerd worden. De aanwezigheid daarvan zou, als 't ware, tot een „tinpest" kunnen leiden.* Het grauwe en het daaruit boven 20° C. ontstaande witte (fijnverdeelde) tin laat zich namelijk door smelten moeilijk vereenigen, maar wordt gedeeltelijk *onbruikbaar* ten gevolge der sterke oxydatie, die het in fijnverdeelden toestand ondergaat.

5. Wij hebben reeds groote quantiteiten wit tin in de grauwe modificatie omgezet. Om snel tot dit resultaat te geraken, werd 500 gram tinvijlsel over eenige flesschen verdeeld, en aan den inhoud van iedere flesch eenige grammen grauw tin toegevoegd, dat wij tijdens onze proeven bereid hadden. Buitendien maakten wij bij de omzetting weer gebruik van de pinkzout-oplossing. Reeds na acht dagen werden op deze wijze bij — 5° C. een honderd gram grauw tin verkregen.

6. De verwoesting, die in het witte tin ten gevolge der vorming

der grauwe modificatie wordt teweeggebracht, is enorm. Zoo is een onzer tinblokjes aan den onderkant geheel gespleten en uiteengevallen, terwijl er op 't oppervlak een aantal grauwe opzwellingen te zien zijn, die langzamerhand grooter worden om eindelijk in groote spleten over te gaan.

Over eenige physische konstanten van het grauwe tin, alsmede over den kristalvorm, zullen wij binnen kort verslag geven.

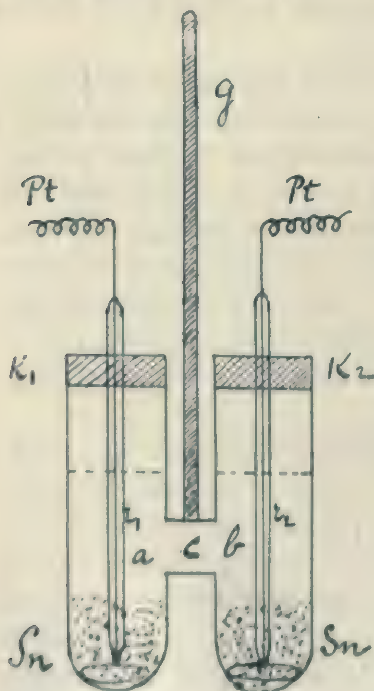
Aan collega's, die zich voor het grauwe tin mochten interesseeren, zullen wij, op aanvrage, gaarne een monster toezenden.

Amsterdam, Scheikundig Laboratorium der Universiteit, Sept. '99.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens den Heer ERNST COHEN, een opstel aan, getiteld: „*Een nieuw soort Overgangselementen*" (Zesde Soort).

1. Met den naam „zesde soort" *Overgangselementen* zullen wij die bestempelen, welke zijn opgebouwd volgens het schema:

Electrode van een Metaal M in de modificatie α (stabiele mod.).	Oplossing van een zout van het metaal M.	Electrode van het Metaal M in de modificatie β (metastabiele mod.).



Daar men tot dusverre geen metaal kende, dat (bij geschikte temperatuur) in verschillende modificaties voorkomt, kon een element als dit niet verwezenlijkt worden. Zooals ik met Dr. VAN EYK heb aangetoond [1]), heeft het metaal tin een overgangspunt bij ongeveer 20° C. Beneden deze temperatuur is het zoogenaamde *grauwe* tin de stabiele vorm, daarboven het *witte*.

Daar nu de witte modificatie sterk onderkoeld kan worden, kunnen wij beneden 20° C. een element samenstellen van den vorm (zie fig.):

[1]) Zie Verslag der Vergad. van 24 Juni 1899, pag. 36 en dit Verslag, pag. 102.

Electrode van grauw tin.	Oplossing van een tinzout.	Electrode van wit tin.

a en *b* zijn twee glazen buisjes, 7 cm. hoog en 1½ cm. wijd, die door het even wijde middenstuk *c* verbonden zijn. Op den bodem van *a* ligt de grauwe modificatie van het tin, in *b* de witte. In het poeder staat in elk buisje een ingesmolten platinadraad r_1 en r_2, die aan 't ondereind ringvormig is omgebogen. Een dergelijk gevormde electrode biedt bij 't werk groote voordeelen aan [1]).

In *a*, *b*, *c* wordt een waterige tinzoutoplossing geschonken, terwijl *a* en *b* met kurken k_1 en k_2, die de draden r_1 en r_2 doorlaten, zijn afgesloten. Het geheele, aldus gevormde, element kan aan de aangesmolten glazen staaf *g* in een thermostaat worden opgehangen.

2. De theorie van dit element laat zich gemakkelijk geven en biedt in menig opzicht, gelijk zal blijken, interessante punten aan.

Plaatsen wij een electrode van grauw tin in een verdunde oplossing van een tinzout, welker tinionen een osmotischen druk p_1 hebben, dan is het potentiaalverschil tusschen die electrode en de oplossing bij de temperatuur T

$$E_1 = \frac{RT}{n\,\varepsilon_0}\; l.\, \frac{P_g}{p_1}\ ,$$

waarin n de valentie van het tin voorstelt, ε_0 het aantal Coulombs, dat met 1 gramion verbonden is, P_g is de electrolytische oplossingsspanning van het grauwe tin bij de temperatuur T; R is de gaskonstante.

Plaatsen wij nu in *dezelfde* oplossing een electrode van wit tin dan geldt daarvoor:

$$E_2 = \frac{RT}{n\,\varepsilon_0}\; l.\, \frac{P_w}{p_1}\ .$$

De electromotorische kracht van het overgangselement, dat nu ontstaan is, wordt dan voorgesteld door

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{n\,\varepsilon_0}\; l.\, \frac{P_g}{P_w}\ Volt = \frac{0.0001983}{n}\, log.\, \frac{P_g}{P_w}\ Volt. \quad . \quad . \quad \text{(I)}$$

Daar $\frac{0{,}0001983\ T}{n}$ een konstante is (bij bepaalde temperatuur), zien

[1]) Zie o.a. RICHARDS en LEWIS, Zeitschr. für phys. Chemie Bd. 28, S. 1 (1899).

wij hieruit, dat de *E. K.* van het element eenvoudig een functie is van de electrolytische oplossingsspanningen der beide tinmodificaties.

Het gebruik van 't beschreven element als overgangselement berust nu op 't feit, dat bij de overgangstemperatuur de beide modificaties identisch worden, doordien dan de grauwe modificatie in de witte overgaat. In de uitdrukking (I) wordt dan

$$P_g = P_w$$

dus $E = 0$.

Men behoeft dus slechts de temperatuur op te zoeken, bij welke $E = 0$ is om het overgangspunt der omzetting

$$\text{grauw tin} \rightleftarrows \text{wit tin}$$

te leeren kennen. In de mededeeling over de Enantiotropie van het tin, die ik eenigen tijd geleden met Dr. VAN EYK [1]) heb gedaan, vindt men trouwens de toepassing dezer methode.

3. Wij kunnen nu nog een schrede verder gaan en onderzoeken, hoe het met de electrolytische oplossingsspanningen gesteld is. Daartoe gebruiken wij de vergelijkingen

$$E_1 = \frac{RT}{n\,\varepsilon_0}\, l.\, \frac{P_g}{p_1} \quad \text{en} \quad E_2 = \frac{RT}{n\,\varepsilon_0}\, l.\, \frac{P_w}{p_1}\,.$$

Plaatsen wij een electrode van grauw resp. wit tin in een verdunde tinzoutoplossing, en schakelen wij die electrode dan tegen een normaalelectrode (Hg—$HgCl$—$^1/_{10}N$. KCl) dan kunnen wij E_1 en E_2 elk experimenteel bepalen. Dan zijn, indien de dissociatiegraad der tinoplossing bekend is, alle grootheden bekend om P_g en P_w te berekenen.

Uit de vergelijkingen volgt:

$$P_g = p_1\,.\,10^{\frac{n\,E_1}{0.0001983\,T}} \quad \text{en} \quad P_w = p_1\,.\,10^{\frac{n\,E_2}{0.0001983\,T}}$$

4. Voorloopig heb ik met een preparaat, dat van Prof. HJELT te Helsingfors afkomstig is, een element samengesteld en de verhouding $\frac{P_w}{P_g}$ bij verschillende temperaturen bepaald.

Het is ons onlangs gelukt gewoon *Banca*tin in willekeurige hoe-

[1]) Verslag der Vergad. van 24 Juni 1899 pag. 36.

veelheden in de grauwe modificatie om te zetten [1]). De hier beschreven metingen zullen later met dit materiaal, dat bijzonder zuiver is, herhaald en in een latere mededeeling met de details der uitvoering beschreven worden.

Temperatuur.	Verhouding $\frac{P_w}{P_g}$
5°	1,067
10°	1,043
15°	1,017
20°	1,000

De verhouding is berekend met behulp der vergelijking:

$$\frac{P_g}{P_w} = 10^{\frac{n\,E}{0.0001983\,T}} .$$

5. Beneden de overgangstemperatuur zal de modificatie, die dan metastabiel is (de witte dus), een grooter oplossingsspanning bezitten dan de grauwe ($P_w > P_g$). Hieruit volgt, dat uit tinoplossingen beneden 20° C. *grauw* tin zal worden neergeslagen, wanneer men er *wit* tin inbrengt, volkomen vergelijkbaar met de verplaatsing van het koper uit eene koperoplossing, waarin b.v. een zinkstaaf geplaatst wordt. Het metaal met de grootste *Lösungstension* gaat in oplossing, terwijl dat met de geringere wordt neergeslagen.

6. Bij onze onderzoekingen over de Enantiotropie van het tin [2]) was gebleken, dat de omzetting van het witte tin in de grauwe modificatie door aanwezigheid van sporen grauw tin in hooge mate wordt begunstigd.

Hetgeen boven over de oplossingsspanning der beide modificaties is medegedeeld, geeft nu ook een verklaring van het feit, dat de aanwezigheid eener tinzoutoplossing de omzetting wit tin → grauw tin in hooge mate begunstigt.

Immers, beneden 20° C. wordt uit de tinzoutoplossing door het witte tin grauw tin neergeslagen: dit proces verloopt, naar hetgeen wij bij andere metalen ervan weten, zeer snel. Oververzadiging treedt hier, in tegenstelling tot hetgeen men bij zoutoplossingen vaak ziet gebeuren, niet in.

---

[1]) Zie de noot op pag. 106.

[2]) Zie de noot op pag. 106.

Zijn er eenmaal sporen grauw tin aanwezig, dan werken deze verder versnellend op de omzetting. (Volgens de proeven!)

7. Wij kunnen nu nog een betrekking afleiden, die er bestaan moet tusschen de verplaatsing van het overgangspunt der omzetting

grauw tin ⇄ wit tin

met den uitwendigen druk, die op het systeem wordt uitgeoefend en de temperatuurcoëfficiënten van ons overgangselement.

Voor de electrode van grauw tin geldt:

$$E_1 = \frac{i_1}{n\,\varepsilon_0} + T\frac{d\,E_1}{dT} \quad \dots\dots\dots \quad (1)$$

Hierin is E_1 het potentiaalverschil bij de absolute temperatuur T van het grauwe tin tegen de tinoplossing, waarin het geplaatst is, i_1 is de ionisatiewarmte van het grauwe tin, n de valentie, $\varepsilon_0 = 96540$ Coulombs.

Voor de witte modificatie geldt:

$$E_2 = \frac{i_1 + r}{n\,\varepsilon_0} + T\frac{d\,E_2}{dT} \quad \dots\dots\dots \quad (2)$$

waarin r de overgangswarmte voorstelt.

Uit (1) en (2) volgt, daar $E_1 = E_2$ is bij de overgangstemperatuur:

$$\frac{i_1}{n\,\varepsilon_0} + T\frac{d\,E_1}{dT} = \frac{i_1 + r}{n\,\varepsilon_0} + T\frac{dE_2}{dT}$$

of

$$r = n\,\varepsilon_0\;T\left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT}\right) \quad \dots\dots\dots \quad (3)$$

Nu weten wij verder, dat:

$$T\frac{dD}{dT} = \frac{r_1}{V_w - V_g} \quad \dots\dots\dots \quad (4)$$

waarin T de absolute overgangstemperatuur, D den uitwendigen druk voorstelt, r_1 de hoeveelheid warmte, die ontwikkeld wordt, wanneer 1 Kg. van het witte tin in de grauwe modificatie overgaat, dat is dus de overgangswarmte van 1 Kg, en V_w en V_g de volu-

mina van 1 Kg. der resp. modificaties (in M^3). Daar r in vergelijking (3) op 1 atoomgewicht in grammen betrekking heeft, r_1 (in (4)) op 1 Kilogram, is $r_1 = \frac{1000\, r}{A}$ waarin A het atoomgewicht van het electrodenmetaal voorstelt.

Uit (3) en (4) volgt:

$$\frac{dD}{dT} = \frac{1000}{A} \frac{n\, \varepsilon_0 \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT}\right)}{V_w - V_g} \quad \text{. . . . . . (5)}$$

Nu is de grootheid rechts van het gelijkteeken uitgedrukt in Volt-Coulombs $= 10^7$ ergs. Willen wij de verandering van het overgangspunt bij drukverandering van 1 atmospheer kennen, dan schrijven wij (5):

$$\frac{dD}{dT} = \frac{n\, \varepsilon_0 \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT}\right)}{101.4\, A\, (V_w - V_g)}$$

of:

$$\frac{dT}{dD} = \frac{101.4\, A\, (V_w - V_g)}{n\, \varepsilon_0 \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT}\right)} = 0{,}00105\, \frac{A\, (V_w - V_g)}{n \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT}\right)}.$$

Het voordeel van deze vergelijking, die, voor zoover mij bekend, hier voor het eerst is afgeleid, ligt nu in practische richting daarin, dat het mogelijk is de verplaatsing van het overgangspunt met den uitwendigen druk door electrische meting te leeren kennen, wanneer de spec. gewichten der beide modificaties der electroden bepaald zijn.

Voor de electrische metingen (bepaling van den temperatuurcoëfficiënt der beide electroden van het overgangselement) in de nabijheid der overgangstemperatuur zijn slechts geringe hoeveelheden van het electrodenmateriaal noodig (1 à 2 gram), terwijl voor calorimetrische bepalingen (die uit den aard der zaak minder nauwkeurig zijn) vrij groote hoeveelheden vereischt worden.

Het resultaat der metingen zal ik mededeelen, zoodra ik het spec. gew. van het grauwe tin met volkomen zekerheid zal hebben bepaald.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit
September 1899.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt, ook namens den Heer H. C. BYL, eene mededeeling aan over: „*het isodialdaan.*

Bij zijne interessante en langdurige onderzoekingen over het aldol heeft WURTZ o.a. ook een tweetal condensatieproducten van deze stof, gevormd uit twee mol. onder uittreding van een mol. water, beschreven. Een er van, het dialdaan dat zich gelijktijdig met het aldol uit aldehyde vormt, is door hem nader bestudeerd. Als resultaat van die studie heeft WURTZ voor het dialdaan eene formule gegeven volgens welke deze stof nog één aldehydgroep bevat en tweemaal de functie van een alcohol vertoont, terwijl twee koolstofatomen onverzadigd zijn gebonden. Uit twee mol. aldol:



$$CH_3\,CHOH\ \ CH_2\,COH$$

heeft zich dus dialdaan:



$$CH_3\,CHOH\,CH_2\,CH:CH\,CHOH\,CH_2\,COH$$

gevormd, doordat uit de methylgroep van 't eene mol. en de aldehydgroep van 't andere water is uitgetreden.

Het tweede condensatieproduct, door WURTZ isodialdaan genoemd, heeft hij slechts in zeer geringe hoeveelheid in handen gehad; het is dan ook niet nader door hem bestudeerd. Hij heeft het, naast andere stoffen, verkregen door verhitting van aldol op 125°, als eene bij 112° smeltende stof.

Bij eene poging door een onzer [1]) reeds geruimen tijd geleden ingesteld om te trachten cyaanwaterstof aan aldol te binden, werd o.a. ook het zuiver cyaanwaterstof met aldol gemengd en dit mengsel eenige maanden aan zichzelf overgelaten. Het bleek dat het blauwzuur zich niet of slechts in geringe mate aan het aldol had gebonden; integendeel had het wateronttrekkend ingewerkt en wel zoo, dat zich uit twee mol. aldol één mol. isodialdaan had gevormd.

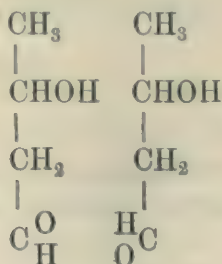
Door deze waarneming was dus het isodialdaan veel gemakkelijker toegankelijk geworden en kon dus zijne eigenlijke studie ter hand worden genomen. Het resultaat van het onderzoek biedt daarom een meer algemeen belang omdat het de conclusie veroorlooft het isodialdaan op te vatten als eene stof eenigszins analoog met de gewone

---

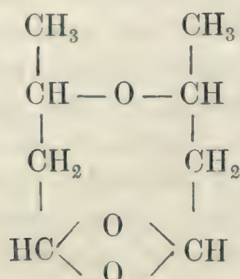
[1]) Bull. Soc. Ch. (1884) 42. 161

rietsuiker, en wel in dien zin, dat de betrekking tusschen isodialdaan en de twee aldolmoleculen waaruit het gevormd is dezelfde is als die van rietsuiker tegenover glucose en fructose (levulose). Men weet dat de rietsuiker geen reduceerende eigenschappen dus geen aldehydgroep bezit, maar zeer gemakkelijk door verdunde zuren onder opname van een mol. water overgaat in de twee genoemde wel reduceerende hexosen; de aldehydgroep van de glucose en de carbonylgroep van de fructose zijn dus in het saccharosemolecule niet meer aanwezig. Gelijktijdig zijn van de tien hydoxylgroepen der twee hexosen er twee verdwenen; saccharose geeft n.m. een octoacetaat. Letten wij nu op de resultaten der studie van het isodialdaan. Het heeft geen reduceerende eigenschappen meer; met verdunde zuren verkrijgt het deze dadelijk terug, het wordt dus zeer gemakkelijk geïnverteerd. Een onverzadigde binding is in het isodialdaan niet aanwezig, broom wordt niet geaddeerd en alkalische permanganaat niet ontkleurd. De twee hydoxylgroepen van de twee mol. aldol zijn verdwenen, de oplossingen in benzol en xylol geven met natrium bij koking geen waterstof; azijnzuuranhydride en natriumacetaat laten het isodialdaan onveranderd, ook na koking; azijnzuuranhydride met een spoor zwavelzuur of zinkchloride geven aanleiding tot verharsing zonder dat een acetaat kon worden afgescheiden. De toepassing van benzoylchloride volgens Schotten—Baumann geeft eveneens een negatief resultaat. Phenylhydrazine is, ook na koking der alcoholische oplossing, zonder eenige inwerking, zoodat een carbonylgroep in 't isodialdaan niet voorkomt. Reductie met natriumamalgaan vindt niet of hoogst moeilijk plaats, daar na een inwerking van vier dagen, ten deele ook bij de temperatuur van 't kokend waterbad, bijna al het isodialdaan onveranderd werd terug verkregen.

Wij meenen nu dat de structuurformule, welke de verkregen resultaten bevredigend uitdrukt, die zijn moet waarin de drie in het isodialdaan nog aanwezige zuurstofatomen worden voorgesteld elk aan twee koolstofatomen te zijn gebonden. Men komt dan tot de volgende voorstelling: Twee aldolmoleculen



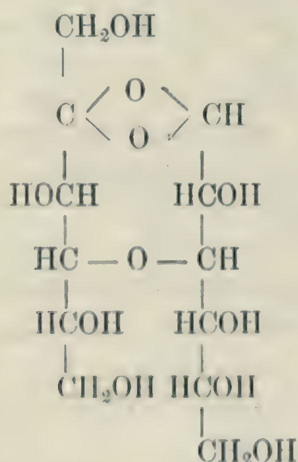
gaan onder verlies van een mol. water over in:



een systeem dat blijkbaar zeer bestendig is, behalve tegenover de inwerking van verdunde zuren.

Het komt ons voor, dat men eenig recht heeft in het saccharose-molecule, waarvan de constitutie onbekend is, het bestaan van een zelfde complex van koolstof en zuurstof als in het isodialdaan, aan te nemen.

Doet men zulks dan komt men, gebruik makende van de stereochemische formules van fructose en glucose, tot het volgende schema. Het linksche stuk stelt het fructose-molecule, het rechtsche het glucose-molecule voor.



Het onderzoek van het isodialdaan, dat in twee modificatie's kristalliseert en inactief is, zal later worden voortgezet.

Aardmagnetisme. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt voor het Verslag eene Mededeeling aan van Dr. W. VAN BEMMELEN te Batavia getiteld: „*Spasmen in de Aardmagneetkracht te Batavia.*"

Toelichting op de mededeeling van den Heer VAN BEMMELEN door den Heer VAN DER STOK.

„Op de kromme lijnen geregistreerd door den magnetograaf, in 't bijzonder van het bifilair, zijn bijzondere bewegingen merkbaar, die ook voorkomen op de lijnen die geleverd worden door Seismografen van verschillend model.

Daar echter de kromme lijnen der magnetografen reeds aanwezig zijn voor een twintigtal jaren en die van de aardbevingstoestellen eerst gedurende korten tijd, laten de eerste een uitgebreid statistiek onderzoek toe, de tweede niet.

Dit onderzoek is door Dr. VAN BEMMELEN gedaan voor de zeer korte bewegingen door hem spasmen genoemd, die verschillen van de bekende pulsaties.

De Heer VAN BEMMELEN heeft zich ook veel moeite gegeven om den vorm dezer spasmen te bestudeeren door waarneming met een uiterst gevoelig instrument; daar het niet mogelijk is om dit zelfregistreerend te maken, is men hierbij dus van het toeval afhankelijk en heeft dit moeilijk onderzoek nog geen resultaat opgeleverd."

De vormen, waarin de verschillende bewegingen: aardbevingen, pulsaties, tremors en spasmen optreden, werden geïllustreerd door vertooning van registraties, afkomstig van MILNE's Seismograaf en het Bifilair te Batavia. Ook de door VAN BEMMELEN gevonden dagelijksche gang in 't optreden van pulsaties en spasmen werd door eene graphische voorstelling duidelijk gemaakt.

Sinds de groote ontwikkeling der Seismologie hebben de toestellen welke de grootheden, die het aardmagnetisme bepalen, photographisch opteekenen, ook als Seismografen groote diensten bewezen bij het onderzoek naar de verspreiding der aardbevingsgolven over de oppervlakte der aarde.

Gedurende een half jaar was ik in de gelegenheid de seismische storingen op de Magnetogrammen te Batavia na te gaan en dat wel onder bijzonder gunstige omstandigheden; want niet alleen behoefde bijna geen vrees gekoesterd te worden voor locale storingen, was de temperatuur constant en de demping krachtig, maar sinds 1 Juni 1898 was een nieuwe Seismograaf volgens het systeem

Milne, in werking gesteld en leverde nauwkeurig bescheid over de seismische storingen. Deze vertoonen zich in de curven der Magnetogrammen, indien eene aardbeving nabij is, als eene discontinuiteit; de naald geraakt plotseling in schommelingen, waarin zij eenige minuten blijft; is de afstand grooter dan vertoont zich daarentegen in het begin slechts eene meer of minder groote gelijkmatige uit elkander wijking der lijnen. De vergelijking met de Milne'sche Seismogrammen leerde mij al spoedig, dat de seismische storingen in Batavia zelden sterk genoeg zijn om zich op de Magnetogrammen te vertoonen, maar ook omgekeerd, dat een groot aantal gelijksoortige storingen op de Magnetogrammen volstrekt niet op de seismogrammen terug te vinden zijn.

Er bestaat dus gevaar voor groote verwarring; is er b.v. te Batavia eene aardbevingsgolving geweest te 11.10 en heeft deze zich niet op de Magnetogrammen vertoond, zoo zal waarschijnlijk eene storing, die niet van seismischen oorsprong is en b.v. te 11.5 plaats gevonden heeft, daarvoor aangezien worden en eene fout van minuten gemaakt worden. Bovendien moet onderzocht worden, of hier niet een nieuw verschijnsel zich met het eerste mengt.

Ik heb aan deze kleine bewegingen den naam *Spasmen* gegeven. Deze Spasmen vertoonen zich als vergrooting der lijnen van het Bifilair, die kunnen ontstaan door golvingen van de Magneetnaald van ongeveer 3 tot 15 g. (g = 0,00001 CGS) gedurende ± 1 tot 8 minuten. Op de schaal van het Bifilair-magnetogram is 1 mm. gelijk 4 minuten en 5 g.

Ik heb getracht de vraag, of hier werkelijk sprake kan zijn van eene nieuwe soort kleine storingen, te beantwoorden langs tweeërlei wegen, zoowel door die der statistiek als die der rechtstreeksche waarneming. In navolging van Eschenhagen heb ik een Microvariometer samengesteld voor de Horizontale Intensiteit, bij welke een lichte Magneet, door torsie van een nieuwzilveren draad, loodrecht op den magnetischen meridiaan gebracht was. De periode van dubbele schommeling was 9 seconden, de dempingsverhouding 2—7, de waarde der zeer gemakkelijk te schatten tiende deelingen 0.06 g.

Met dit instrument heb ik vele nachten één of twee uur onafgebroken waargenomen en dikwijls om de 5 seconden afgelezen, maar ben helaas nog niet zoo gelukkig geweest, een onbetwijfelbaar Spasma waar te nemen. Slechts éénmaal was dit het geval en ook toen was het geval niet sterk sprekend.

Niettegenstaande dezen tegenspoed heb ik toch veel kunnen leeren uit deze waarnemingen.

Vooreerst was ik toevallig aan den verrekijker, terwijl eene zwakke

reeks aardbevingsgolven, door den Seismograaf duidelijk opgeteekend, Batavia voorbij ging en heb ik (geheel onbekend hiermee) toch driemaal horizontale en verticale bewegingen van de Magneetnaald opgeteekend. Hun tijdperiode was 2.5 sec., dus de helft van den eigen schommelingsduur van den Magneet.

Die waarneming gedurende den tijd dat zich op het Magnetogram een Spasma vertoonde, wees aan, dat werkelijk eene soort miniatuurstoring had plaats gehad en niet eene voortgezette beweging, door aardbeving veroorzaakt. Ook heb ik, terwijl alles overigens zeer rustig was, driemaal in ééne minuut een sterken stoot waargenomen, die afwijkingen veroorzaakte van 20—40 g. De Magnetogrammen vertoonden daarvan niet het geringste teeken, doordat de demping van den Magneet te snel plaats vindt en het papier niet lichtgevoelig genoeg is. Hoewel dus datgeen, wat ik rechtstreeks waargenomen heb, tot heden nog weinig gelukt is, zoo wordt toch daardoor waarschijnlijk gemaakt, dat hier sprake is van zeer kleine *Magnetische* storingen. Hier in Batavia zijn het alleen de lijnen van de Horizontaal-Intensiteit, welke de Spasmen aantoonen; die der Declinatie, die in het algemeen hier in ons keerkrings-station weinig beweging verraden, nooit.

Het samenstellen der statistiek werd door drieërlei bezwaren bemoeilijkt:

1°. Het aantal Spasmen hangt af van de breedte en scherpte der kurven, die in de registreer-periode van 1883—'99 zeer afwisselend zijn.

2°. Bij zeer onrustigen toestand van den Magneet was het dikwijls niet mogelijk, de verschillende soorten van storingen van elkander te onderscheiden.

3°. De mogelijkheid bestaat, dat vele aardbevingen niet opgemerkt zijn, ofschoon met behulp van de statistiek der Aardbevingen, gepubliceerd in het „*Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië*," toch reeds vroeger de aardbevingen afzonderlijk opgeteekend waren.

Slechts de onder 1°. genoemde moeilijkheid is onvermijdelijk, en de schadelijke invloed daarvan heeft zich ook sterk doen gevoelen.

Ik onderzocht de magnetogrammen van de onafgebroken reeks van 27 Maart 1883 tot 27 Maart 1899; voor de golvingen slechts jaren met smallere lijnen.

JAARTALLEN.

	Jaar	Aantal Spasmen.	Periode.	Aantal Spasmen.
Maximum zonnevlekken	(27 III–31 XII) 1883	(37)	27 III 1883-27 III 1884	55
	» 84	43	» 84- » 85	50
	» 85	64	» 85- » 86	58
	» 86	74	» 86– » 87	81
	» 87	63	» 87- » 88	54
	» 88	43	» 88- » 89	36
(1889.6) Minimum zonnevlekken	» 89	31	» 89- » 90	51
	» 90	57	» 90– » 91	46
	» 91	45	» 91– » 92	44
	» 92	57	» 92- » 93	53
	» 93	83	» 93– » 94	88
1894.0 Maximum zonnevlekken	» 94	75	» 94– » 95	74
	» 95	103	» 95– » 96	122
	» 96	114	» 96– » 97	106
	» 97	105	» 97- » 98	96
	» 98	89	» 98- » 99	99
	» 99	(30)		1113

Gezamenlijk 1130

Neemt men in aanmerking, dat vooornamelijk in de jaren 1888—91 de lijnen zeer breed zijn en van 92—97 bijna onveranderd in breedte, zoo is eene overeenkomst met de getallen der zonnevlekken tamelijk twijfelachtig.

Jaarlijksche periodiciteit.

Daar het spoedig bleek, dat er eene jaarlijks terugkeerende schommeling in de frequentie der storingen bestond, heb ik voor het nadere onderzoek geen maandelijksche maar dodecadentallen berekend.

(Vijfmaal gelijkmatig over het jaar verdeeld, heb ik 13 dagen genomen, omdat $365 = 30 \times 12 + 5$ is).

Dodecade.	Aantal Spasmen	△	Dodecade.	Aantal Spasmen	△
1 I —12 I	29	— 8	2 VII —13 VII	21	—16
13 » —24 »	36	— 1	14 » —25 »	25	—12
25 » — 5 II	39	2	26 » — 7 VIII	19	—18
6 II —17 »	57	20	8 VIII—19 »	27	—10
18 » — 1 III	73	36	20 » —31 »	32	— 5
2 III —14 »	64	27	1 IX —12 IX	38	— 1
15 » —26 »	51	14	13 » —24 »	35	— 2
27 » — 7 IV	48	11	25 » — 6 X	49	12
8 IV —19 »	41	4	7 X —19 »	63	26
20 » — 1 V	35	— 2	20 » —31 »	47	10
2 V —13 »	29	— 8	1 XI —12 XI	30	— 7
14 » —26 »	30	— 7	13 » —24 »	41	4
27 » — 7 VI	16	—21	25 » — 6 XII	41	4
8 VI —19 »	26	—11	7 XII —18 »	23	—14
20 » — 1 VII	20	—17	19 » —31 »	28	— 9
				Gemiddeld 37	

Bij de spasmen is dus de jaarlijksche schommeling zeer duidelijk, en wel tweemaal jaarlijks. Om nog nauwkeuriger den datum der keerpunten te kunnen vaststellen heb ik de dag-getallen der naastliggende maanden berekend en vergeleken. ($a + 2b + c$). Ondubbelzinnig blijkt daaruit een hoofdmaximum op den 22sten Februari, een tweede kleiner maximum op den 17den October; een minimum op den 22sten December (dus bijna in het midden tusschen 17 October en 22 Febr., nl. 20 Dec.) en een tweede minimum dat zeer vlak is. Hier gaf de vergelijking der dagelijksche getallen van de periode 23 Mei—7 Augustus volgens de formule

$$\frac{a + 2b + 4c + 6d + 4e + 2f + g}{20}$$

de keuze tusschen 22 Juni en 12 Juli, en omdat het midden tusschen 22 Februari en 17 October 21 Juni is, zoo kan men met eenigen grond 22 Juni vaststellen.

De Harmonische Analyse van de getallen der Dodecaden geeft:

$$D = 37.1 + 10.2 \cos (n \times 12^\circ - 24^\circ 15') + 8.3 \cos (n \times 24^\circ - 67^\circ 53')$$

maar deze formule geeft ons geen rekenschap van de steil opklimmende maxima, die de leden 3 φ en 4 φ noodig maken en aldus de cosinusformule alleen tot een rekenresultaat maken. Ik acht het daarom doelmatiger met het vaststellen van formulen te wachten, tot eene aannemelijke verklaringshypothese gevonden is.

DAGELIJKSCHE PERIODICITEIT.

Uur.	Getal Spasmen	△	Uur.	Getal Spasmen	△
0— 1 VM	91	45	0— 1 NM	48	2
1— 2	72	26	1— 2	45	— 1
2— 3	59	13	2— 3	46	0
3— 4	35	—11	3— 4	48	2
4— 5	19	—27	4— 5	39	— 7
5— 6	11	—35	5— 6	47	1
6— 7	8	—38	6— 7	25	—21
7— 8	7	—39	7— 8	43	— 3
8— 9	23	—23	8— 9	66	20
9—10	27	—19	9—10	58	12
10—11	46	0	10—11	103	57
11—12	37	— 9	11—12	110	64

Dus gemiddeld 46

Hoofdmaximum	(110)	11u—12u	NM.
" minimum	(7)	7 — 8	VM.
Secundair maximum	(48) ±	2	NM.
" minimum	(25)	6 — 7	NM.

De harmonische analyse van de uurgetallen geeft:

$$S = 46.5 + 24.6 \cos (n. 15^\circ - 324^\circ 52') + 7.8 \cos (n. 30^\circ - 312^\circ 33')$$
$$+ 13.6 \cos (n. 45^\circ - 8^\circ 48') + 21.3 \cos (n. 60^\circ - 331^\circ 9')$$

Dus is weder het lid met 4 φ zeer groot. Het maakt den indruk alsof over dag bij het stijgen der zon zich een sterkere invloed

laat gelden, want de minima vertoonen zich omtrent zonsop- en -ondergang en het maximum zooals gewoonlijk omtrent den meridiaan-doorgang.

De dagelijksche schommeling voor vier maximum en vier minimum maanden berekend, toont geen merkbaar verschil aan.

DAGELIJKSCHE SCHOMMELINGEN VOOR MAXIMUM EN MINIMUM PERIODEN.

U.	Febr.-Maart Sept.-Oct.	Mei-Juni Juli-Dec.	De Minimum getallen met twee vermenigvuldigd.
0— 1 VM	44	17	34
1— 2	37	18	36
2— 3	35	10	20
3— 4	12	13	26
4— 5	8	5	10
5— 6	6	2	4
6— 7	3 min.	4 min.	8
7— 8	3	2	4
8— 9	11	4	8
9—10	10	7	14
10—11	18	11	22
11—12	14	10	20
0— 1 NM	24	12 } max.	24
1— 2	21 } max.	11 } max.	22
2— 3	12 } max.	12 } max.	24
3— 4	21 } max.	6	12
4— 5	17	9	18
5— 6	20	12	24
6— 7	12 min.	8	16
7— 8	22	6	12
8— 9	34	18	36
9—10	31	9	18
10—11	42	21 max	42
11—12	46	21	42
	503	248	496

9

Verder werd onderzocht of verband bestond tusschen de frequentie der Spasmen en den tropischen en synodischen maansomloop, resp. 29.5306 en 27.3216 dagen; ook werd zij met het oog op eene betrekking tot de zonnewenteling onderzocht op de perioden: 25.787; 25.800; 25.815; 25.857; 25.929 en 26.071 dagen.

In geen dezer gevallen werd intusschen eene duidelijke periodiciteit gevonden, ten minste niets wat wees op een meer rechtstreekschen invloed dezer omwentelingen, die gewichtig kon zijn voor de verklaring van het verschijnsel, dat ons bezig houdt.

Het is niet mogelijk reeds nu eene verklaring te geven; daarvoor is noodig, dat eerst:

1°. De waarneming met den Microvariometer nog nieuwe bouwstof voor het onderzoek geleverd hebbe;

2°. Het verschijnsel ook op andere Magnetische Observatoria onderzocht worde.

3°. Eene Theorie van de Aardmagnetische variatie, het Noorderlicht, de Electrische aard- en hooge atmospherische stroomingen, zij vastgesteld.

Ik wil slechts wijzen op verschillende overeenkomsten, die misschien later tot eene verklaring kunnen bijdragen.

De afwijkingen, berekend volgens de van der Stoksche reduktiemethode, kunnen dienen als maat voor den storingstoestand der Horizontale Intensiteit te Batavia, en wel bepaaldelijk voor het heen en weder schommelen van de lijnen. De samenstelling [1] voor de periode 1892—93 toont aan voor deze afwijkingen:

1°. Eene halfjaarlijksche periode, met maxima in Maart en September, minima in Juni en Januari.

2°. Eene dagelijksche periode, met maximum 3 uur 's namiddags en minimum 1 uur 's morgens.

3°. Een gelijkloopende gang met getallen der zonnevlekken. Er is dus overeenstemming voor de jaarlijksche periode met die der Spasmen, voor de dagelijksche echter niet.

De photogrammen van den lucht-electrischen Potentiaal vertoonen bij Spasmen niets buitengewoons; de dagelijksche periode van den Potentiaal is veeleer omgekeerd, bovendien ook ééns per dag; de jaarlijksche ook slechts één max. en minimum per jaar. Analogieën in de periodiciteit van de meteorologische elementen kunnen niet aangetoond worden. Groote overeenkomsten vindt men bij de periodieke schommelingen van het Noorderlicht, hier want men vindt het hier eigenaardige nachtelijke maximum en de dubbeljaarlijksche periodiciteit terug.

De waarnemingsgetallen hebben geleerd, dat de uren van 't maxi-

[1]) Observations, Batavia, Vol. XII.

mum en 't minimum veranderen met de geographische ligging en dat de dagelijksche schommeling geen secundair middagsmaximum heeft. Men moet intusschen niet vergeten, welken grooten invloed maan- en daglicht uitoefenen, en hoe moeielijk het is eene passende schaal voor de Intensiteit te kiezen. Op lager breedte valt het maximum kort vóór middernacht, het minimum 's morgens ± 6 uur.

Voor het zuiderlicht is volgens Boller[1]) de jaarlijksche schommeling (op verschillende termijnen):

Jan.	Febr.	Maart	April	Mei	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
63	104	119	77	44	25	39	52	58	67	63	65

en vertoont dus eene groote overeenkomst met die der Spasmen; maar in tegenstelling met de Spasmen zijn de Poollichten juist bij een onrustigen magnetischen toestand veelvuldiger.

Het schijnt intusschen, dat samenhang bestaat met eene reeks van geheel verschillende bewegingen in de lijnen der horizontale Intensiteit, bij welke, gedurende enkele minuten tot verscheidene uren, de Magneet regelmatig kleine schommelingen uitvoert van bijna gelijke tijdswaarde, ongeveer 1—4 minuten en eene amplitudo van 1—7 *g*.

Ik had die bewegingen reeds aan een nauwkeurig onderzoek onderworpen, toen eene opmerking in de tweede verhandeling[2]) van Prof. ESCHENHAGEN het voor mij waarschijnlijk maakte, dat Dr. ARENDT reeds een dergelijk onderzoek op de Potsdammer lijnen heeft ingesteld.

Prof. ESCHENHAGEN schrijft (p. 679) „Voor zooverre men nu waargenomen heeft, vertoonen zich deze golvingen voornamelijk des daags; des nachts zijn zij zeer zeldzaam; daarentegen treden des nachts dikwijls grootere golvingen op, die reeds makroskopisch aan de gewone registreeringen bemerkbaar zijn en wier schommeling meestal minuten lang duurt, terwijl het verschijnsel zelf zelden een uur lang, meestal maar korter tijd duurt. Reeds bij het begin der registreering in het jaar 1890 werd er aandacht aan geschonken, daar de grootere scherpte en de uitgebreider tijdschaal te Potsdam het verschijnsel gemakkelijker en beter konden doen waarnemen, dan aan andere Observatoriën. Sinds dien tijd heeft dr. ARENDT deze soort van golven bestudeerd en hij is tot de meening geneigd, dat zij in betrekking staan tot de verschijnselen van de Electriciteit der lucht."

Die verhandeling van Dr. ARENDT: „Beziehungen der Elektrischen Erscheinungen unserer Atmosphere zum Erdmagnetismus (das Wetter 1896, Heft 11 und 12)," heb ik hier helaas niet onder mijn bereik,

[1]) W. BOLLER. Das Südlicht. Beiträge zur Geophysik. Bd. III. Heft 4. S. 554. 1898.
[2]) Sitzung Ber. d. Pr. Akademie d. Wiss. zu Berlin 1897. 24 Juni.

daarom wil ik deze zaak op dit oogenblik maar oppervlakkig vermelden.

Ik heb aan die golvingen in de lijnen den naam Pulsaties gegeven in tegenstelling met de Spasmen, en wel om hare overeenkomst met dergelijke bewegingen in de registreerende lijnen der Seismografen, die eerst door v. Rebeur—Paschwitz en later door Milne en Ehlert ontdekt werden en waaraan von Rebeur dien naam gegeven heeft.

Ik heb eene statistiek opgemaakt omtrent het voorkomen dezer Pulsaties in de jaren met nauwe Registreerlijnen, die tot het volgend resultaat leidde:

1 Jan.—12 Juli 1885	278 serieën
1892	267 »
93	169 »
94	97 »
95	241 »
96	230 »
97	249 »
98	197 »

Jaarlijksche schommelingen voor de Periode 1892—98.

Jan.	127	Juli	99
Febr.	116	Aug,	115
Maart	142	Sept.	101
April	134	Oct.	96
Mei	144	Nov.	132
Juni	157	Dec.	87
	820 Serieën		630 Serieën

Gemiddeld per maand 121.

DAGELIJKSCHE SLINGERING.

Uur.	Aantal serieën pulsaties.	Uur.	Aantal serieën pulsaties.
0— 1 VM	223	0— 1 VM	42
1— 2 »	140	1— 2 »	45
2— 3 »	121	2— 3 »	42
3— 4 »	83	3— 4 »	37
4— 5 »	53	4— 5 »	33
5— 6 »	24	5— 6 »	31
6— 7 »	15	6— 7 »	45
7— 8 »	6	7— 8 »	70
8— 9 »	11	8— 9 »	111
9—10 »	26	9—10 »	127
10—11 »	36	10—11 »	162
11—12 »	46	11—12 »	199
			Gemiddeld 72

De frequentie der Pulsaties werd, even als die der Spasmen, te vergeefs onderzocht ten opzichte van een verband in periodiciteit met den tropischen of synodischen maansomloop.

In de jaargetallen van de frequentie dezer Pulsaties kan men geen parallelisme vinden met de getallen der zonnevlekken, en in de maandgetallen vindt men eene niet zeer sterk sprekende jaarlijksche slingering, die echter geheel verschillend is van die der Spasmen. Maar de dagelijksche veranderingen in de menigvuldigheid stemmen merkwaardiger wijze met elkaar overeen, zonder nochtans geheel gelijk te zijn, gelijk uit de volgende tabel van de uren der keerpunten blijkt.

	Spasmen		Pulsaties	
			U.	
Hoofdmaximum	11—12	N.M.	0—1	V.
» minimum	7— 8	V.M.	7—8	V.M.
Secundairmaximum	± 2	N.M.	± 1	N.M.
» minimum	6— 7	N.M.	5—6	N.M.

De Elektogrammen in Batavia vertoonen gedurende het optreden der Pulsaties niets buitengewoons, d. w. z. den Potentiaal zelf zijn geen gelijktijdige veranderingen waar te nemen; wat het electrische *Potentiaalverval* in de benedenste luchtlagen betreft, geloof ik dat het geen invloed op den magneet zal uitoefenen.

Tot slot van deze voorloopige mededeeling wil ik nog in 't licht stellen, dat magnetische rust gunstig is voor de ontwikkeling dezer Pulsaties, wat in rechtstreeksch verband met de rust der nachtelijke uren staat, zooals die blijkt uit demagnetogrammen te Batavia. Deze nachtelijke rust wordt door de dagelijksche slingering der boven genoemde „deviaties" duidelijk aangetoond en het uur van het minimum, 1 uur des morgens, komt bijna geheel overeen met het maximum tijdstip van de Pulsaties. Maar ook het minimum-uur van de deviaties, 3 uur namiddag, komt overeen met het uur van het secundaire maximum en dat maakt den samenhang minder duidelijk.

Natuurkunde. De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling no. 51 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld: *„Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het cryogeen-laboratorium. I."*

1. In het vorige jaar konden ten gevolge van het tot stand komen van veiligheidsinrichtingen, door den Raad van State, in overeenstemming met het Rapport van de Commissie uit de Akademie, bij het cryogeen laboratorium wenschelijk geacht, de werk-

zaamheden aldaar worden hervat. Ik stel mij voor thans, wanneer de voltooiïng of de vorderingen van onderzoekingen daartoe aanleiding geven, het een en ander mede te deelen omtrent handelwijzen en hulpmiddelen toegepast bij het werken met lage temperaturen en vloeibaar gemaakte gassen, in aansluiting aan of als uitwerking van het in de Vergadering van Dec. '94 gegeven korte overzicht (Meded. no. 14) van de inrichting der in cascade gestelde circulaties van chloormethyl, ethyleen en zuurstof.

2. *Cryostaat (kookglas en kookkast) voor metingen in vloeibaar gemaakte gassen (in 't bijzonder vloeibare zuurstof.)*

In de zooeven genoemde Mededeeling is (§ 8) eene methode beschreven, om vloeibare gassen als hulpmiddel bij metingen te gebruiken. Een schematische teekening, die op Plaat I, behoorende bij Meded. no. 27 [1]) voorkomt, kan eenigszins dienen als toelichting bij die §. Beter echter is daartoe geschikt de teekening, opgenomen in de beschrijving van het cryogeen-laboratorium door Prof. MATHIAS [2]). Terwijl de door hem afgebeelde toestel bestemd was voor metingen in een permanent bad van zuurstof ter grootte van $^1/_4$ tot $^1/_2$ Liter, werd bij de proeven van Dr. HASENOEHRL, die het onderwerp van Mededeel. no. 52 vormen, gebruik gemaakt van een volgens dezelfde beginselen ontworpen cryostaat (kookglas met kookkast), die een bad ter grootte van $^1/_2$ tot $^3/_4$ Liter bevatte [3]). Deze heeft ook het voordeel sneller en gemakkelijker in elkaar gezet te kunnen worden, en zekerder luchtdicht te sluiten, waardoor hij meer geschikt is, om het gebruikte gas zuiver en droog te houden. Hij werd gebouwd door den Heer CURVERS, amanuensis bij het cryogeen-laboratorium, wien ik voor de daaraan besteede zorg en vindingrijkheid gaarne mijn dank betuig. Plaat I geeft een uitgewerkte teekening (op $^1/_3$ van de ware grootte) van den toestel met den, bij de proeven van Dr. HASENOEHRL daarin bevestigden electrischen meetcondensator voor vloeibare gassen [4]). Zij kan dus mede dienen tot toelichting van de beschrijving van dat onderzoek.

Het onder druk vloeibaar gemaakte gas (bijv. vloeibaar gemaakte zuurstof van — 140° uit de ethyleenkookflesch, Med. No. 14 § 5), wordt aangevoerd door het buisje *a*, dat in talrijke windingen *b* om

[1]) Verslag der Vergad. Kon. Akad. 96 97. pg. 37. Comm. Leyden. N°. 27.

[2]) MATHIAS, le laboratoire cryogène de Leyden, Revue générale des Sciences, 1896. p. 387 fig. 3.

[3]) Door het plaatsen van andere bekers in het kookglas kan de toestel gebruikt worden voor baden van nagenoeg den dubbelen inhoud.

[4]) Voor welken men de doorsnede Pl. I in Med. N°. 52 heeft te vergelijken.

den houten kraandrager is gewonden. Wanneer de toestel eenige oogenblikken in werking is, strijkt een deel van het uitstroomend gas (druppels en nevel) langs deze windingen en koelt zoodoende het vloeibaar gemaakte gas reeds voor het uitstroomen verder af. Dit laatste doorloopt, wanneer de kraanstift v met behulp van het handvat h_6 geopend wordt, een met door gaas opgesloten glaswol gevuld filter f, en stroomt door het buisje c uit tegen het cylindervormige glas C, dat juist past om de windingen van de spiraal b. Brengt men het oog voor de kijkbuis K_1, zoo ziet men bij voldoende verlichting met behulp van de verlichtingsbuis V_1 [1]), zoolang er vloeistof uittreedt, de straal uit het buisje c zich waaiervormig over het glas C, den straalvanger, uitbreiden [2]). Een deel van de afgekoelde vloeistof ontwijkt als boven opgemerkt langs de spiraal b. Verreweg het grootste deel er van loopt echter langs de binnenwand van dit cylinderglas naar beneden; het wordt door een uiterst dun koperen aanzetstuk D_1 verder geleid en stroomt langs de lip D_2 uit in het tot opvangen van de vloeistof bestemde bekerglas B_1. Men kan het in een straaltje of druppels hierin zien neerdalen en zich verzamelen, wanneer men het oog voor de ovale kijkbuis K_2 brengt en voor voldoende verlichting door de tegenovergestelde ovale verlichtingsbuis V_2 zorgt.

Zoowel het cylinderglas C, dat aan dunne koperen bandjes [3]) is opgehangen, als het aanzetstuk D_1, dat door stukjes kurk γ op zijn plaats gehouden wordt, zijn voor warmtetoevoer door geleiding nagenoeg ontoegankelijk, vooral wanneer de koude dampen van de vloeistof welke uit den opvangbeker B_1 opstijgen, hunne afkoelende werking op de omgeving eenigen tijd hebben uitgeoefend [4]). De beker B_1 is eveneens zorgvuldig tegen warmtetoevoer beschut door een dubbele gaslaag tusschen de bekers B_1, B_2 en B_3, om welke, op aanstonds te beschrijven wijze, de ontwijkende dampen worden geleid. De beker wordt door een glazen R_1 en een eboniten rand R_2 verbonden met het binnenste van twee dunne roodkoperen stukken E_1 en E_2, die samen een dubbel deksel vormen. In dit deksel zijn, even als bij het in Dec. '94 beschreven model, twee buizen F_1 en G_1 geplaatst, waarvan de een den straalvanger C opneemt en de ander dient om de meettoestellen door te laten, die in het bad van vloeibaar gas zijn gedompeld. In het

---

1) De constructie van V_1 is geheel als die van K_1: op de teekening is bij V_1 en V_2 het vooraanzicht van K_1, K_2 en V_1, V_2 gevoegd.

2) Het verdwijnen van die waaiervormige figuur wijst aan, dat uit a geen vloeistof meer wordt aangevoerd en dat men dus de kraan moet sluiten.

3) Op het glas G_1; (de bandjes zijn in de figuur niet aangegeven).

4) Verzilveren van het glas, waar het niet doorzichtig behoeft te zijn, was ter vermindering van straling, nog niet noodig en werd eenvoudigheidshalve dus achterwege gelaten.

afgebeelde geval is dit het omhulsel van Dr. HASENOEHRL's condensator, van hetwelk de glazen buis g met een caoutchouc buis g_2 en trekbanden g_3 in de rechter buis F_1 van het kookglas is bevestigd. Het kookglas is daardoor naar deze zijde afgesloten.

De uit de vloeistof ontwikkelde dampen ontwijken door de linker buis G_1, over welke een tweede, wijdere, G_2 is gestulpt, die door een caoutchoucbuis G_5, met trekband, vastgehecht zijnde aan de houten kraanbus H_1, den weg aan het gas naar boven afsnijdt en het voert naar het buitenste stuk E_2 van het dubbele deksel. De glazen buis G_1 [1]) is hieraan door een kurken stop E_4 verbonden, terwijl G_2 en E_2 door de dop G_4 en de beide stukken van het dubbele deksel door de caoutchoucstop E_3 verbonden zijn. Het buitenste deksel sluit met R_4 op een beker B_4, iets wijder dan de afschenkbeker B_1 met de omhullende glazen. Evenals deze bekers, die buitendien met daaromheen gespannen vioolsnaren aan het deksel E_1 zijn opgehangen, rust ook B_4 met behulp van een ring L_1 op een steunplankje L_2, dat wederom met vioolsnaren L_6 en L_7 is opgehangen. Door de doorboringen in den steunring L_1 en het steunplankje L_2 ontwijkt het gas uit het kookglas in de kookkast; het verlaat den toestel door de afvoerbuis T_1, (gaande door het deksel van de kookkast en de daarover gespannen caoutchouchoed). Op deze wijze worden de koude dampen gedwongen den door de pijltjes aangegeven weg te volgen en daarbij den toevoer van warmte naar het bad tegen te gaan.

Het geheele kookglas met het steunplankje L_2 hangt, gelijk uit de gegeven beschrijving blijkt, aan het deksel van de kookkast.

Dit deksel heeft den vorm van een hoed met drie openingen in het bovenvlak (dun, door ribben versterkt, koper)[2]). Door een er van gaat de reeds besproken afvoerbuis T_1. De twee andere openingen dienen om deelen van het kookglas door te laten en wel de linker opening onder Q_1 voor de uit twee in elkander geschroefde stukken H_1 en H_2 bestaande houten kraanbus, waaraan het linkerdeel van het kookglas hangt, en de rechteropening onder P voor de buis, die de meettoestellen doorlaat. Ook de laatste is door een houten ring, bestaande uit twee stukken I_1 en I_2, die van weerszijden tegen het deksel worden geschroefd, met het deksel verbonden. De sluiting van de openingen in het deksel wordt verkregen door een caoutchouc hoed, op het bovenvlak drie buizen dragende, passende op de buizen, die uit de kast te voorschijn treden, en die met trekbanden tegen deze worden aangedrukt.

---

[1]) G_2 dient om G_1 tegen warmtetoevoer te beschermen.

[2]) Zie doorsnede door bovenvlak hoed daarnaast.

Uit de nadere beschrijving van de wijze van verbinding zal blijken, dat de kraanbus en de proefbuis met het deksel als 't ware een geheel vormen, waaraan het verdere kookglas wordt opgehangen. Om den toestel op te bouwen, wordt in de eerste plaats aan dit geheel met behulp van de boven beschreven glazen buizen F_1 en G_1, het dubbeldeksel E_1 E_2 van den afschenkbeker verbonden. Is dit geschied, dan zal men in het algemeen den in het vloeibare gas te dompelen toestel, wanneer die niet later van boven af door F_1 kan worden gestoken, op zijne plaats brengen. Zoo werd in het geval van Dr. HASENOEHRL de glazen buis g, die het omhulsel m van den condensator draagt door de proefbuis gestoken en met de caoutchoucbuis g_2 en den trekband g_3 bevestigd [1]). Het draadje φ, hetwelk het koperen omhulsel van den condensator naar de aarde af moet leiden, werd met het buisje C verbonden en daarna de bekers $B_1 B_2 B_3 B_4$ op hunne plaats bevestigd en met het steunplankje L_2 aan het deksel vastgemaakt met L_6.

In de kraanbus S_3 plaatst men het kraanstuk S_1; dit sluit daarin in de eerste plaats met de caoutchoucpakking H_1, die geen ander doel heeft dan den weg aan het gas naar boven af te snijden, en in de tweede plaats met de caoutchoucpakking H_3, welke door de schroeven S_4 wordt aangedrukt, tot hermetische sluiting is verkregen. In het kraanstuk M zijn het toevoerbuisje a en de glazen kraanbuis p [2]) met veerkrachtige kit eveneens hermetisch bevestigd. De inrichting van de kraan is verder geheel als die van '94 (zie ook MATHIAS l. c.). Op de glazen buis p is aan het beneden einde een zeskant afgevijlde koperen dop gekit, waarin een pakking moer, die, terwijl de glazen buis p mede draait, op het koperen (van boven eveneens zeskant) kraanstukje h_7 met de pakking wordt aangeschroefd. Is de pakking voldoende aangezet, zoo wordt met een hol zeskant q (zie [2])) het zeskant van de pakkingmoer en van het kraanstukje samen vastgezet. De stift v wordt met een houten stang, h_5, bewogen, die boven wederom in een stift eindigt, die door een pakking h_8 loopt. Zijdelings is een buisje j aangebracht, dienende om de kraan te onderzoeken op lekken van de pakking in h_7 en om mogelijk onder hoogen druk door die pakking uittredend gas af te voeren, daar anders de glazen buis p' zou kunnen springen. Het

---

[1]) g wordt van onderen op door het deksel gestoken, de zijbuis u_2 wordt daarna aan g als volgt vereenigd. Het koperen Tstuk u_1, u_2 (vergel. Pl. I bij Med. N°. 52) wordt van boven af over g geschoven en met de caoutchouc buizen w_1 en w_2 met trekbanden vastgeklemd, zoodat u_2 tegenover een in g aangebrachte opening komt.

[2]) Geheel geconstrueerd als de kraan, afgebeeld Pl. I Med. N°. 52, waar de teekening duidelijker is.

levert bijzonder veel gemak op, dat het kraanstuk gemakkelijk uit den toestel kan worden genomen, wanneer de pakking, het filter of een der buisjes in 't ongereede is geraakt.

Door de pakking N_1 tusschen de flenzen van het deksel N_2 en van de kookkast N_6 met behulp van de schroeven N_5 aan te drukken, verkrijgt men een luchtdichte sluiting van het deksel op de kast. Het schuine ringetje L_4, gedragen door vilt, wijst aan de ring L_3 bij het neerdalen van het kookglas in de kast den weg, totdat bij het in elkaar vallen der ringen L_3 een centrische en veerende opsluiting wordt verkregen.

De kast zelf bestaat uit twee door ribben versterkte dunwandige roodkoperen cylinders, waarvan de benedenste, iets engere, U_2 excentrisch in den bodem U_3 van de bovenste iets wijdere U_1 is gesoldeerd. Voor een voldoende stevigheid der verbinding van beide cylinders is door inwendige versterkingsribben U_4 gezorgd.

De kast draagt boven een paar ronde en beneden een paar ovale tegenover elkaar staande flenzen λ_1, λ_2, op welke de kijk- en verlichtingsbuizen met flenzen α_1, α_2 en met caoutchoucpakking luchtdicht worden vastgeklemd. De verbindingslijn van het bovenste paar is ten opzichte van die van het benedenste paar om de as van de kast gedraaid, ten einde de uitstroomende straal goed te kunnen verlichten [1]).

De losse bodem W_1, die door inwendigen druk naar buiten kan worden gedrukt komt, bij het luchtledig pompen met den rand W_4, op de randen van de kast te rusten en is door ribben W_2 voldoende versterkt om dan aan den uitwendigen druk weerstand te kunnen bieden. Door de caoutchouchoed W_5, die over den bodem getrokken en op de randen eens vooral met alle zorg luchtdicht bevestigd is, wordt de sluiting verkregen, terwijl toch bij een ongeval de geheele bodem als veiligheidsklep zou werken.

De geheele toestel kan door de kraan X_1 luchtledig worden gepompt. Zij is evenals de vacuummanometer X_8 aan de kast verbonden bij de flens X_3 (in de doorsnede gestippeld, en naast de kast afzonderlijk

[1]) Verdere Verklaring der teekens: π_1, π_2 lospassende dunne spiegelglasplaatjes, die de achterste kijkbuiskamer afsluiten van de kast, terwijl toch de druk van het gas in de kast en de kijkbuis gelijk blijft; σ_1, σ_2 houten opvulbuizen, ten einde zoo min mogelijk warmte aan het gas in de kijkbuiskamer toe te voeren; ρ_1, ρ_2, dikke kijkglazen, luchtdicht sluitende in μ_2, nader bevestigd met trekbanden ν_1, ν_2; θ_1, θ_2 deel van caoutchoucbuis μ_1, μ_2, sluitende om koperen ring van voorste kijkbuiskamer; ω_1, ω_2 kijkglazen in rand gekit, met pakking sluitende op de flenzen τ_1, τ_2; ζ_1, ζ_2 buisjes om droge, warme lucht door voorste kamers te zuigen (gewoonlijk afgesloten.) In de verschillende kamers staan droogschaaltjes met P_2O_5. Het buisje bij τ_1 moet afgebroken geteekend zijn.

in doorsnede afgebeeld), waaraan de glazen buis X_5 op dezelfde wijze (met X_4) bevestigd is als de kijkbuizen. In deze buis brengt men $P_2\,O_5$ om den toestel te drogen.

De geheele wand van de kast is met een viltlaag (de bodem met verscheidene viltlagen) bekleed; het binnenoppervlak van deze laag is ter vermindering van de straling spiegelend gemaakt, door beplakken met nikkelpapier. De dunne nikkellaag is echter over een breedte van een paar centimeter overal daar weggenomen, waar warmte door geleiding er aan zou kunnen worden toegevoerd. Waar het inwendige van de kast of van de kijk- en verlichtingsbuizen niet met vilt bedekt is, of de viltlaag niet stevig genoeg zou zijn, is door het aanbrengen van hout of caoutchouc voor de isolatie gezorgd, gelijk uit de teekening voldoende blijkt [1]).

De stofdoos Y_1, voorzien met een naar buiten openslaande uiterst lichte klep Y_2 van watten, tusschen gaas met zeemlederen rand opgesloten, laat zonder merkbaar drukverlies het gas ontwijken en voorkomt dat gas, hetwelk uit de leiding Y_3 terugstroomen mocht, stof in den toestel brengt. Bij de buis Z_3 door welke bij de proeven van Dr. Hasenoehrl het uit den electrischen meetcondensator verdampende gas ontwijkt, kon met een eenvoudiger stofdoos Z_1 (enkel gevuld met watten tusschen gaas) worden volstaan, daar deze niet zooveel gas in eens behoeft door te laten.

Er werd boven reeds op gewezen, dat de inrichting van dezen cryostaat een groot voordeel aanbiedt, wat betreft het gemakkelijk in elkaar zetten en uit elkaar nemen. Dit is vooral verkregen door overal, waar bij het werken met den toestel luchtdichte sluitingen gemaakt en tijdelijk verbroken moeten worden, deze door flenzen met pakking tot stand te brengen.

De wand van roodkoper met aangesoldeerde flenzen zal reeds uit den aard der zaak geen aanleiding tot lekken geven en is vooraf met een tijdelijk aan te soldeeren hulpbodem en met hulpsluitplaten op de flenzen, gemakkelijk te onderzoeken. Is men hiervan zeker, zoo wordt de caoutchouchoed, die de sluiting aan den bodem moet geven, met caoutchoucoplossing bestreken, door trekbanden W_6 eens vooral met de kast vereenigd. Evenzoo wordt de sluiting van de hoed N_3 op het deksel en de door de openingen gaande deelen verkregen. Wanneer dit alles met zorg verricht is, wordt de deugdelijkheid er van op de proef gesteld, door de kast met deksel en bodem en weder met hulpplaten op de flenzen gesloten, in een kuip

---

[1]) De kast biedt ruimte aan, om nog een beschermende laag tusschen den wand en beker B_4 aan te brengen.

met water onder te dompelen, de caoutchouchoeden van buiten af tegen opzwellen te beschermen en onder een kleinen overdruk (0;2 atm.) lucht in de kast te brengen, en na te gaan of zij luchtbelletjes laat ontsnappen. Wanneer op deze wijze eenmaal aangetoond is, dat deze veel zorg vereischende sluitingen, die eens vooral gemaakt worden, goed zijn, zal men zich er in den regel niet weder om behoeven te bekommeren. Evenzoo kan men ook eens vooral met zorg de dikke spiegelglazen ϱ_1, ϱ_2 en de flenzen van de kijk- en verlichtingsbuizen kitten in de caoutchoucbuizen μ_1, μ_2 en de deugdelijkheid er van met hulpflenzen onderzoeken voor men ze aan den toestel bevestigt.

Bij het ingebruikstellen van den cryostaat heeft men dan slechts de kast aan het deksel N_2 en de kijkbuizen tegen de zijflenzen vast te schroeven en te letten op het sluiten van de pakking tusschen de flenzen, wat steeds gemakkelijk te verkrijgen is. Hetzelfde is het geval wanneer men het kookglas met het deksel even uit de kast wenscht te lichten, of bijv. het P_2O_5 op de droogschaaltjes in de kijk- en verlichtingsbuizen heeft te ververschen.

De cryostaat rust met N_6 op een houten ring op dito drievoet, en wordt in wol ingepakt.

Reeds werd beschreven hoe bij de proeven van Dr. HASENOEHRL de meettoestel in het kookglas gemonteerd werd. Vermeld worde alleen nog dat, zooals door hem in de Meded. N°. 52 wordt uiteengezet, de beker B_1 met vloeibare zuurstof uit de ethyleenkookfleschspiraal (Med. N°. 14 § 5) volgeschonken, de vloeistof door het buisje z met behulp van de kraan h gedeeltelijk in den condensator overgezogen, en de beker B_1, daarna weder met vloeibare zuurstof aangevuld werd en bleef [1]). Al deze bewerkingen werden door de kijkglazen gevolgd en verliepen zonder het minste bezwaar op te leveren.

3. *Inrichting van een Brotherhoodluchtcompressor tot het samenpersen van gassen, die niet met lucht verontreinigd mogen worden.* In Mededeeling N°. 14 werd hiervan met een enkel woord gewag gemaakt. Plaat II geeft een aanzicht van den compressor met zijn separator en de daarbij nieuw aangebrachte hulpmiddelen (op $^1/_9$ van de ware grootte). Wat de pomp zelf betreft is in Plaat III (op $^1/_3$ van de ware grootte) fig. 1 en 2 met dikkere lijnen aangegeven wat daaraan nieuw is toegevoegd. Met behulp van fig. 1 en 2 samen, nader aangevuld met fig. 3, is tevens de constructie

[1]) Door z_2 wordt de meetcondensator luchtledig gepompt, met z_1 en x_8 kan men het drukverschil beoordeelen voor het overzuigen van vloeistof uit B_1 in m.

en werking van den compressor na te gaan [1]). Ter toelichting zij opgemerkt dat door de kraan B_1 stoom wordt aangevoerd, door welke de miniatuur stoommachines B_2, B_3 ter weerszijden van het pomplichaam in beweging worden gebracht. Wanneer met volle kracht gewerkt wordt maakt de werkas B_5, door welke de plunger van den compressor wordt op en neerbewogen tot 500 omwentelingen per minuut. Gewoonlijk wordt de samen te persen lucht direct uit de atmosfeer opgezogen door de zuigklep d, d — in den vorm van een platte tusschen twee concentrische cirkels ingesloten ring — waarbij de lucht met water en met een smeermiddel gemengd wordt. Voor het opzuigen van een zuiver te houden gas is boven deze klep een kop gesteld, bestaande uit een messing ring e_1, een dik glazen kijkglas e_4 en een caoutchoucbuis e_2, die aan beiden door trekbanden e_3 en e_5 en met kit stevig en luchtdicht verbonden is [2]). Het met water gemengde smeermiddel, voor hetwelk bij het samenpersen van N_2O (alsook van O_2) glycerine en wel met $^2/_3$ water gemengd, werd genomen, druppelt uit het buisje f_1 [3]). Het gas wordt aangevoerd door de buis g_1 (Pl. III). Zooals later zal blijken komt het echter ook voor, dat in deze toevoerbuis vloeistof wordt afgeblazen. Ten einde nu te vermijden dat het kijkglas, door hetwelk men de regelmatige werking der zuigklep wenscht na te gaan, beslaat, is het schermpje g_2 aangebracht. Door de zuigklep opgenomen in de ruimte a, wordt het gas vervolgens in drie trappen samengedrukt, eerst in de ruimte a zelf, dan in de ringvormige ruimte b, waarheen het door kleppen ontwijken kan, vervolgens in de engere eveneens ringvormige ruimte c, waarheen het eveneens door kleppen ontwijken kan, en vanwaar het zich langs de koelspiraal, k, door een voedingsklep en langs een veiligheidsklep naar den separator S begeeft. Is de kraan k_1 van deze gesloten, dan kan het behalve door de veiligheidsklep langs een schroefje naar buiten ontwijken [4]). Eerst wanneer men dit dichtschroeft gaat de veiligheidsklep werken en bij de Leidsche inrichting wordt het hieruit ontsnappende met vloeistof vermengde gas in de zuigbuis teruggevoerd, h_2. Is het gas op voldoenden druk, dan wordt het door openen van k_1 in den separator toegelaten, waar de vloeistof zich

---

[1]) Zoo is daarop, door te letten op wat met *aq.* is gemerkt, ook de circulatie van het koelwater te volgen.

[2]) Het metalen korfje fig. 4 dient om bij denkbare ongevallen het wegslingeren van het glas te voorkomen.

[3]) Bij het samenpersen van lucht kan men bijv. spermaceti olie met water gebruiken; bij zuurstof en stikstofoxydule zouden daardoor ontploffingen te vreezen zijn.

[4]) Dit schroefje is in de gegeven doorsnede niet te zien, het levert gemak op bij het in beweging brengen van den compressor, in 't bijzonder om vloeistof uit de koelspiraal te doen ontwijken.

beneden verzamelt, terwijl het gas door kraan k_2 verder gevoerd kan worden. Vandaar komt het in een wijde, D_1, en vervolgens in een nauwere droogbuis D_2. In beide strijkt het door P_2O_5, dat tusschen glaswol en asbest wordt opgesloten door gaas en zeefjes [1]). Door kraan K_8 en buis S_{11} kan het gewone en droge gas geleid worden naar de toestellen waarin men het wenscht te brengen, gewoonlijk wordt dan nog een buis als D_2, gevuld enkel met glaswol, tusschen gelascht om mogelijk als stof medegevoerd P_2O_5 tegen te houden.

De smeervloeistof stroomt in de zuigruimte toe door het buisje f_1 uit het reservoir f_4. Men moet zorgen dat dit reservoir steeds gevuld blijft (liefst door het op standvastige hoogte gevuld te houden) en volgt het regelen van het straaltje door de kraan f_2 met behulp van de gedeeltelijk in koper gevatte glazen buis f_2 (vergelijk voor de constructie Pl. III fig. 5).

De vloeistof uit den separator wordt door kraan R_0 en buis S_8 afgeblazen in den ketel V, van waaruit het in de afgeblazen vloeistof opgeloste of mede ontwijkende gas langs A (Pl. IV) naar de zuigbuis terugkeert [2]) Evenals de reeds beschreven inrichting bij de veiligheidsklep heeft dit ten doel te voorkomen, dat er van het zuivere gas, hetwelk in den regel kostbaar is, verloren gaat. De buizen van glas, in koperen stukken met tappen gekit (zie Pl. III pg. 5), veroorlooven te zien of men hoofdzakelijk vloeistof of gas uitblaast. Een peilglas geeft den stand van de vloeistof aan en een veiligheidsklep onder de vloeistof regelt het uitstroomen zonder dat opzuigen van lucht mogelijk is.

In deze ketel kan eveneens door buis S_2 S_6, kraan K_7 en buis S_{10} de inhoud van de verbindingsbuis, alsook het in de pomp zelf bevatte mengsel van gas en vloeistof ontwijken. De inhoud van elk der reservoirs S, D_1, D_2, die gas onder druk bevatten, kan eveneens door het openen van daartoe aangebrachte kranen (K_3, K_5) in den ketel V_1 of direct in de zuigleiding ontwijken. Buitendien kan men de verschillende deelen der inrichting door de kranen K_4 en K_6 in verband brengen met een luchtpomp, met de buitenlucht, of met een gasreservoir.

4. *Afschenken van kleine hoeveelheden stikstofoxydule.* Stikstof-

[1]) Fig. 6 geeft eene doorsnede van deze veelvuldig gebruikte droogbuizen, genoemd in No. 14, voorkomende bijv. op de teekening van MATHIAS en op anderen in de Communications — een goedkoope constructie, geschikt voor drukkingen tot 80 atmosfeeren. De koperen moeren zijn op een met draad voorziene gasbuis (geperst op 200 atm.) met schroefdraad gesoldeerd. De teekening behoeft wel geen nadere toelichting.

[2]) De kraan K_9 is steeds open als met den toestel gewerkt wordt, doch levert gemak op bij het onderzoek van den toestel op luchtdichte sluiting.

oxydule is een zeer belangrijk hulpmiddel voor het werken bij lage temperatuur. Het kookpunt ligt lager dan dat van koolzuur. Boven het vaste koolzuur heeft het verder het voordeel bij het kookpunt vloeibaar te blijven. Het kan dus worden gebruikt voor doorzichtige vloeistofbaden, met welke men bij de meeste waarnemingen wel liever dan met een sneeuwvormige bedekking zal werken. In physische en chemische laboratoria wordt het voor dit doel echter betrekkelijk weinig gebruikt. Daartoe kan hebben bijgedragen, dat, wanneer men beproefde het gas onmiddellijk uit de kruiken die in den handel voorkomen af te schenken, de kraan bevroor, of dat men verzuimde het glas, waarin men afschonk (een vacuumglas bijv.) voldoende af te sluiten om te voorkomen, dat een deel van het N_2O, welks smeltpunt zeer dicht bij het kookpunt gelegen is, door verdamping in de lucht vast wordt [1]) en een vaste massa voor de opening vormt. Voornamelijk zal het echter wel daaraan liggen, dat in alle gevallen de afgeschonken hoeveelheid in verhouding tot de verbruikte zeer klein was en de prijs van de zoo verkregen vloeistof dus verre de matige prijs naar gewicht van het N_2O overtrof.

Het N_2O kan echter gemakkelijk en min kostbaar door vast koolzuur zoover worden afgekoeld, dat, wederom bij voldoende afsluiting van het glas waarin wordt afgeschonken, bijna al het uit stroomende stikstofoxydule als vloeistof wordt opgevangen. Bij vele proeven zullen dan de bovengenoemde voordeelen opwegen tegen de geringere kosten en de meerdere onschadelijkheid van het vaste koolzuur. Bij zulke proeven wordt voor de afkoeling gebruik gemaakt van een droogbuis, met P_2O_5 als plaat III fig. 5, aan welke het reservoir met vloeibaar gas wordt gekoppeld, en door welke het gasvormige N_2O wordt geleid naar een koperen dikwandige condensatie-spiraal (7,5 mM. uitwendig, 4 mM. inwendig) van 24 windingen, 12 van 8, 12 van 11 cM. diameter, gedompeld in een van buiten met vilt bekleed roodkoperen bakje, hoog 14, breed 12,5 cM., dat met vast koolzuur wordt volgestampt, en aan beide zijden met een regelkraan (model zie SIERTSEMA, Comm. Suppl. No. 1) voorzien [2]). Aan een der laatste bevestigt men een nauw afblaasbuisje.

5. *Kokend stikstofoxydule in groote hoeveelheden. Circulatie van*

---

[1]) Verg. NATTERER, Pogg. Ann. 62 pg. 134. (1844).

[2]) Eenvoudigheidshalve is hier een geval genomen voor hetwelk de refrigerator reeds beschreven is. Er kan ook gebruik worden gemaakt van een refrigerator, geheel onafhankelijk van den drieledigen cascadetoestel.

stikstofoxydule. Wenscht men toestellen van grootere waterwaarde of omvang in een bad van stikstofoxydule af te koelen, zoo zal men het daarbij uit de vloeistof gevormde gas moeten opvangen en weder samenpersen met behulp van een compressiepomp, al dan niet met afkoeling. Daar te Leiden een chloormethylcirculatie beschikbaar is, lag het voor de hand, het stikstofoxydule niet bij de gewone temperatuur, maar in den chloormethylrefrigerator (Med. No. 14 § 3, zie ook afbeelding Pl. I bij MATHIAS l. c.) te verdichten. Als compressiepomp kon daarbij een Brotherhoodpomp dienen, ingericht als boven in § 3 beschreven.

Condenseert men het N_2O bij zeer lage temperatuur, dan zijn de dampen die uit de chloormethylrefrigerator ontwijken, zeer ijl en kan de luchtpomp, die ze opzuigt, betrekkelijk weinig gewicht aan chloormethyl verplaatsen. Condenseert men het N_2O bij hoogere temperaturen, dan zal wel is waar meer chloormethyl verdampt en meer stikstofoxydule verdicht kunnen worden, doch dan zal dit laatste bij het uitstroomen in veel sterkere mate verdampen dan meer afgekoeld N_2O. Gewoonlijk werd gewerkt bij eene temperatuur van den chloormethylrefrigerator van — 45° en werd de veiligheidsklep van de Brotherhood (zie § 3) op 25 atm. gesteld. De separator van de Brotherhood moet om doelmatig te werken een betrekkelijk groot volume hebben, in hetwelk dus bij hooge drukkingen een groote voorraad aan N_2O zou worden vastgelegd. Dit reeds zou het wenschelijk maken den druk niet hoog op te voeren, doch bovendien zou bij het afblazen van het, sterk van de wet van BOYLE afwijkende gas uit den separator, water daarin kunnen bevriezen en aanleiding tot ongevallen kunnen geven.

Plaat IV geeft als voorbeeld van het werken met de stikstofoxydulecirculatie de opstelling der toestellen bij de proeven van Dr. HASENOEHRL met vloeibaar stikstofoxydule (Med. N°. 52) schematisch (de deelen nagenoeg $^1/_{35}$ van ware grootte) aan. *B* is de Brotherhoodpomp, met hulpinrichtingen, wier werkingswijze op Pl. II en III met § 3 is na te gaan. Het samengeperste gas wordt door de regelkraan (k_5 Plaat II) langs *D* (Plaat IV) gevoerd naar den chloormethylrefrigerator waar het eerst in de regeneratorspiraal *E* (med. N°. 14 § 3) door de koude dampen van het chloormethyl wordt afgekoeld om verder door de condensatiebuis en een afsluitkraan te stroomen naar den cryostaat, die slechts schematisch aangegeven is, doch op Plaat I met § 2 te volgen is, het verdampte gas ontwijkt door de stofdoos Y_1 naar de zuigzijde van de pomp, die met de gaszakken G_1 en G_2 in verband staat, waarin ook het gas uit den condensator door Z_3 ontwijkt. De kranen, in deze geleidingen

aangegeven, zijn voor het afschakelen en voor het onderzoek der enkele toestellen noodig. Behalve dat deze gesloten kunnen zijn moeten ook de gaszakken G_1 en G_2 afgesloten kunnen worden en de Brotherhood kunnen stilstaan. Er is dus aan de gasafvoerbuis een onder kwik gedompelde veiligheidsbuis aangebracht. De waarnemer, die het toestroomen van verdicht gas met de kijkglazen van den cryostaat regelt, houdt daarbij tevens den vacuummanometer in het oog.

De geheele circulatie kon bij de proeven van Dr. HASENOEHRL, waar slechts een beker van $^3/_4$ liter gevuld behoefde te blijven, in werking worden gehouden met circa 2 Kg. N_2O, hetwelk in den toestel door de kraan K_6 (Plaat III) uit een reservoir met samengeperst stikstofoxydule werd toegelaten.

Bij de eerste proeven was aan het luchtledig pompen enz. weinig zorg besteed en was dus een mengsel van N_2O en lucht in de circulatie Een eigenaardig verschijnsel deed zich toen voor. Terwijl de waarnemer door het venster K_1 (Pl. I) de straal waarnam, werd opeens de straalvanger door vaste stof troebel en stortten dikke sneeuwvlokken en opeengepakte sneeuwmassa's naar beneden in den beker B_1, waar zij eerst later smolten.

Dit zonderlinge verschijnsel, een oogenblik aanleiding gevende tot de vrees, dat er met het P_2O_5 of de watercirculatie iets in 't ongereede was geraakt, kon eenvoudig als volgt worden verklaard. Uit een mengsel N_2O en lucht scheidt zich als vloeistof eene phase af, die hoofdzakelijk N_2O bevat, het beschikbare gas in de circulatie wordt daarna sterk verontreinigd N_2O. In den cloormethylrefrigerator wordt dit bij genoegzaam stijgen van den druk verdicht tot een sterk luchthoudende oplossing, die bij het uitschenken de lucht afgeeft in eene phase waarin de partieele spanning van het stikstofoxydule minder is dan die van vast stikstofoxydule, zoodat de vloeibare phase, bestaande uit nagenoeg zuiver stikstofoxydule, bevriest.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES, biedt aan Mededeeling N°. 52 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. FRITZ HASENOEHRL: *„Die Dielektricitätsconstante von verflüssigtem Stickoxydul und Sauerstoff.“*

Messungen über die Dielektricitätsconstante verflüssigter Gase sind bisher von LINDE[1]) und von DEWAR und FLEMING[2]) unternommen worden. Die Messungen von LINDE beziehen sich auf Gase, welche

[1]) LINDE, Wied. Ann. 56 pag. 546.
[2]) DEWAR und FLEMING, Proc. Roy. Soc. Dec. '96.

durch Anwendung von hohem Druck bei relativ hoher Temperatur verflüssigt werden und sind mit der vorliegenden Arbeit nicht in directem Zusammenhang. Dagegen haben DEWAR und FLEMING die Dielektricitätsconstante des verflüssigten Sauerstoffes unter denselben Bedingungen untersucht, wie ich; nämlich bei der Temperatur des normalen Siedepunktes unter atmosphärischen Druck.

Die Verflüssigung der Gase geschah im cryogenen Laboratorium des physikalischen Institutes zu Leiden. Die Einrichtung desselben ist an anderer Stelle geschildert [1]; ich kann mich also hier daraut beschränken die speziell zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten getroffenen Einrichtungen zu beschreiben, was im folgenden geschehen wird. Während der Versuche stand das cryogene Laboratorium stets unter der persönlichen Leitung des Herrn Professor KAMERLINGH ONNES, wodurch wohl allein das Zustandekommen meiner Versuche ermöglicht wurde. Es sei mir daher auch an dieser Stelle gestattet, demselben dafür, wie auch für manch andere werthvolle Hülfe meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

1. *Methode.*

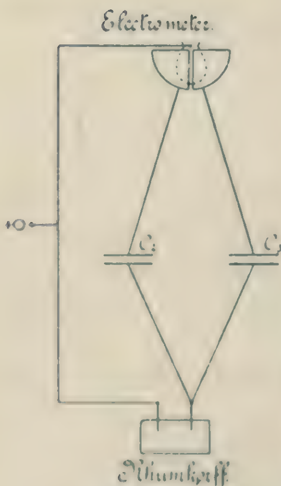


Fig. 1.

Die Methode, deren ich mich bedient habe, war eine Modification der GORDON'schen. Das Prinzip der letzteren wird aus dem Schema (Fig. 1) klar. Mit den beiden Quadrantenpaaren eines Elektrometers von THOMSON sind die inneren Belege zweier Condensatoren C_1 und C_2 verbunden, während die äusseren an den einen Pol eines Inductoriums geschlossen sind, dessen anderer Pol, sowie die Lemniskate des Elektrometers abgeleitet sind. Wird das Inductorium in Gang gesetzt, so gibt die Nadel nur dann keinen Ausschlag, wenn die Capacitäten C_1 und C_2 einander gleich sind. Ist dann etwa C_1 ein Messcondensator veränderlicher Capacität, so kann die Capacität von C_2 mit verschiedenen Zwischenmedien bestimmt werden, woraus sich unmittelbar die Dielektricitätsconstante der letzteren ergiebt. Dabei

[1]) KAMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab. Leiden N^0. 14. MATHIAS, Le Laboratoire cryogène de Leyde, Rev. Gén. d. Sciences, 1896 p. 381, sqq. Und besonders KAMERLINGH ONNES, Meded. N^0. 51. Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het cryogeen laboratorium I. Diese Sitzung, vorige Mittheilung.

ist aber vorausgesetzt, dass einmal das Elektrometer vollständig symmetrisch construiert ist, und dass ferner die Capacität der Zuleitungsdrähte und der, der Induction nicht ausgesetzten, Theile der Condensatoren, auf beiden Seiten dieselbe ist. Die gleichzeitige Behebung dieser beiden Fehlerquellen bietet aber ziemliche Schwierigkeiten.

Bezeichnen wir nämlich mit γ_1 und γ_2 die Capacität der beiden Quadrantenpaare einschliesslich der Zuleitungsdrähte; mit p_1 und p_2 die für die Einwirkung der Quadranten auf die Nadel characteristischen Constanten (Differentialquotient des wechselseitigen Inductionscoefficienten nach dem Drehungswinkel); ferner seien C_1 und C_2 die Capacitäten der mit einander zu vergleichenden Condensatoren, c_1 und c_2 die Capacitäten der mit dem Electrometer verbundenen, der Induction jedoch nicht ausgesetzten Condensatortheile; dann ist die Bedingung für das Gleichgewicht der Nadel [1])

$$\left(\frac{C_1}{c_1+\gamma_1}\right)^2 p_1 = \left(\frac{C_2}{c_2+\gamma_2}\right)^2 p_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Durch diese Gleichung ist aber die Gleichheit von C_1 und C_2 natürlich noch nicht erwiesen. Man hatte also etwa erst p_1 und p_2 nach bekannten Methoden gleich zu machen. Ist dies geschehen, so vereinfacht sich Gleichung (1) zu

$$\left(\frac{C_1}{c_1+\gamma_1}\right)^2 = \left(\frac{C_2}{c_2+\gamma_2}\right)^2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1')$$

Lässt man nun durch Umschalten C_1 und C_2 ihre Rolle vertauschen, und ändert bei gleichbleibenden p, γ durch hinzuschalten von Capacitäten so lange, bis dieses Umschalten das Gleichgewicht der Nadel nicht mehr alteriert, so besteht neben (1′) noch die folgende Gleichung (2):

$$\left(\frac{C_2}{c_2+\gamma_1}\right)^2 = \left(\frac{C_1}{c_1+\gamma_2}\right)^2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Aus (1′) und (2) folgt nun, dass $\gamma_1 = \gamma_2$ gemacht wurden muss, auch $c_1 = c_2$ sein muss um zu erhalten:

$$C_1 = C_2 \; .$$

Es wäre nun ziemlich schwierig gewesen, diese Grössen p und γ

[1]) Siehe MAXWELL Treatise, I 219.

mit der nöthigen Genauigkeit abzugleichen. Ferner änderen sich auch beide mit der Nulllage der Electrometernadel, und so hätte diese Arbeit oft wiederholt werden müssen, was gewiss sehr umständlich und zeitraubend gewesen wäre.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, habe ich die Methode lieber folgendermassen modificiert angewendet.

C_2 bleibt ein für alle Male ungeändert; C_1 ist ein Messcondensator, der so gestellt wird, dass sich die Nadel nicht bewegt, wenn das Inductorium in Gang gesetzt wird. Der Condensator, dessen Capacität gemessen werden soll, wird nun C_1 parallel geschaltet. Damit sich die Nadel des Electrometers wieder auf den Nullpunkt einstelle, muss die Capacität C_1 um eine messbare Grösse vermindert werden, welche dann eben der zu messenden Capacität gleich ist. Und nun hat man auf Symmetrie des Electrometers etc. keine Rücksicht mehr zu nehmen. Die einzige Voraussetzung ist, dass die Drähte, welche die zu messende Capacität dem Condensator C_1 parallel schalten, selber keine merkbare Capacität besitzen. Natürlich ist das nicht leicht zu erreichen, doch lassen sich die diesbezüglichen Correctionen, wie weiter unten folgt, verhältnissmässig leicht anbringen.

2. *Beschreibung der einzelnen Apparate.*

Das Elektrometer war ein THOMSON'sches in seiner ursprünglichen Form. Die Aufstellung desselben in der Nähe der im cryogenen Laboratorium thätigen Pumpen, forderte jedoch einen gegen Stösse und Trillungen wenig empfindlichen Apparat. Daher ersetzte ich die Schwefelsäuredämpfung durch eine Luftdämpfung nach TÖPLER und die bifilare Aufhängung an zwei Coconfäden durch einen ca. 70 cm. langen und 30 μ dicken Platindraht, der ein viel bedeutenderes Gewicht zu tragen imstande ist. Nach diesen Veränderungen betrugen die Schwankungen bei $3^1/_2$ m. Skalendistanz weniger als 0.1 mm., auch wenn in ca. 10 m. Distanz die Pumpen des Kältelaboratoriums in Gang waren, während es bei der ursprünglichen Montierung unter solchen Umständen völlig unmöglich war, zu arbeiten.

Das Inductorium wurde von einem Wechselstrom gespeist, der etwa 200 Schwingungen in der Sekunde machte. Die Schlagweite an den Enden der sekundären Spule betrug etwa 0.05 mm.[1]).

Als Messcondensator diente ein, zu diesem Zweck von NERNST[2])

[1]) Vorbereitende Versuche ergaben dass Funken von mehrere Millimeter Länge beim Ueberspringen in flussigem Stickoxydul, dasselbe, obgleich es endotherm ist, nicht zum Explodieren brachten.

[2]) NERNST, Zeitschrift für physik. Chemie XIV. 4.

construierter, Apparat: zwei Metallplatten zwischen denen eine Glasplatte verschoben werden kann. Die Aenderung der Capacität ist bei idealer Construction der Verschiebung der Glasplatte proportional. In Wirklichkeit muss der Condensator erst geaicht werden.

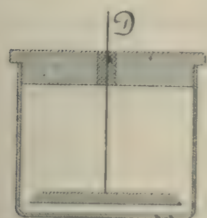


Fig. 2.

Dies geschah mit Hilfe eines eigens dazu construierten Aicheondensators, der sich von dem NERNST'schen Trogcondensator [1]) nur dadurch unterscheidet (siehe Figur 2) dass der Ebonitdeckel durch einen solchen von Metall und die Metallröhre, an welcher die innere Platte befestigt ist, durch einen 2 mm. dicken, steifen Draht D ersetzt ist, welch letzterer vom Metalldeckel durch einen dünnen Ebonitpropf isoliert ist. Bei einem derart construierten Condensator ist die Capacität der, der Induction nicht ausgesetzten, Theile verschwindend klein.

Bei der Construction des Experimentiercondensators, dessen Capacität in verflüssigten Gasen bestimmt werden sollte, waren zwei Gesichtspunkte massgebend. Einmal musste eine möglichst grosse Capacität in einem verhältnissmässig kleinen Raume untergebracht werden, und dann mussten die, der Induction nicht ausgesetzten, Theile der mit dem Elektrometer verbundenen Belege möglichst klein gemacht werden. Es wurde dies in der Art erreicht, welche in Tafel I deutlich gemacht ist, welche den Condensator sammt des zum Aufnehmen des flüssigen Gases bestimmten Bechers des Cryostaten in dem er montiert ist, in drei verschiedenen Durchschnitten [2]) zeigt.

Die zwei äussersten Platten p_1 und p_2 sind durch die Mutterschrauben s mit einander — durch den Stift t mit der Erde in leitender Verbindung. Die 3 Schrauben s stecken in passenden Glasröhren, auf welchen der eigentliche fünfplattige Condensator montiert ist. Die Platten desselben haben 3 cm. Radius und werden durch Glasstückchen von 1 mm. Höhe von einander gehalten. Um den dadurch entstehenden Fehler auf ein Minimum zu reducieren, mussten diese Glasstückchen möglichst klein genommen werden, u. z. erwies es sich als das Beste, dieselben aus einer Glasröhre von 1 mm. Diameter und ca. $^1/_5$ mm. Wanddicke zu schneiden und dann auf gleich schleifen zu lassen. Der erwähnte Fehler kann so endlich nicht mehr als 0.1 pCt. betragen, da er im Zähler und Nenner des Ausdruckes für die Dielektricitätsconstante in gleicher Weise auftritt.

---

[1]) NERNST, Zeitschrift für physik. Chemie XIV, 4.

[2]) Der dritte Durchschnitt ist theilweise durch die Röhre g, theilweise durch die Röhre N gelegt.

Die 2[te] und 4[te] Platte sind mit dem Elektrometer, die 1[ste], 3[te] und 5[te] mit dem Pole des Inductoriums verbunden. Die dazu nöthigen Drähte d_1 und d_2 sind an der 1[ten], resp. 2[ten] Platte festgelöthet, werden durch kleine Oeffnungen der darüber liegenden Platten gespannt und führen durch die Glasröhre g nach oben.

Mittels des Stiftes t ist der ganze Condensator am Deckel eines Hohlcylinders von Messing m befestigt, in welch' letzteren die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht wird. Der Hohlcylinder und mit ihm die zwei äussersten Platten sind zur Erde abgeleitet [1]).

Es entstand nun die Frage in welcher Weise die Füllung des Condensators mit dem flüssigen Gase geschehen solle. Es war dabei Folgendes zu beachten. Der Condensator und Hohlcylinder muss gegen äussere Wärmezufuhr möglichst geschützt werden um die Bildung von Dampfblasen zu vermeiden und wird desshalb (an einem schlecht leitenden Träger) in dem Becher B_1 unter das flüssige Gas getaucht. Das verflüssigte Gas muss in genügenden Menge zugeführt werden um den Condensator abzukühlen und abgekühlt zu erhalten, ferner darf es nicht mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, da dies arge Verunreinigung zur Folge hätte; endlich muss noch dafür Sorge getragen werden, dass die abziehenden Dämpfe nicht verloren gehen. Dies Alles wird wohl am besten durch Anwendung eines Cryostaten (Kochflasche mit Kochkasten) erreicht, wie sie am hiesigen cryogenen Laboratorium für Messungen mit Hülfe eines verflüssigten Gases verwendet werden. Die Beschreibung derselben findet man an andrer Stelle [2]).

Ferner war noch Folgendes zu berücksichtigen: Das Princip der Methode ist, die Capacität desselben (geometrisch gleichen) Condensators in Luft und im fraglichen Medium zu bestimmen. Bestimmt man aber die Capacität des Luftcondensators bei Zimmertemperatur, die des Flüssigkeitcondensators bei der Temperatur des siedenden Gases, so haben sich auch die geometrischen Verhältnisse des Condensators in Folge der thermischen Dilatation und Verzerrung geändert, und in Anbetracht der grossen Temperaturdifferenz hätte so ein nicht unbeträchtlicher Fehler entstehen können.

Aus diesen Gründen wurde der Condensator im Inneren des obenerwähnten Hohlcylinders von Messing derartig angebracht dass dieser Raum abgeschlossen, luftleer gepumpt und in verflüssigtem Gas abgekühlt werden konnte. In nachher zu beschreibender Weise konnte

---

1) Vergl. Tafel I bei Mitth. N⁰. 51 diese Sitzung, 83, dem Drath φ.

2) Kamerlingh Onnes, l. c. insbesondere Mitth. N⁰. 51 § 3, diese Sitzung vorige Mittheilung.

dann der den Condensator enthaltende leere Raum mit verflüssigtem Gas aus dem Becher gefült werden.

Es muss darauf geachtet werden dass die Zuleitungsdrähte, auch wenn man sie noch so dünn nimmt, stets eine merkbare Capacität repräsentieren, und die geringste Verschiebung der Apparate wirkliche Fehler ergiebt. Besonders auch um dieses zu vermeiden, war es also wünschenswerth, wie dies bei der ONNES'schen Methode der Benutzung flüssiger Gase zu Messungen gerade der Fall ist, den in verflüssigtes Gas zu tauchenden und mit letzterem zu füllenden Apparat in den geschlossenen Kochkasten in welchen das verflüssigte Gas direct abgeschenkt werden konnte, zu montiren, sodass die Manipulationen des Luftleerpumpes, des Abkühlens und des Füllens mit verflüssigtem Gas statt finden bei unveränderter Lage der Condensatortheile und Zuleitungsdrähte.

In welcher Weise der obenerwähnte Hohlcylinder von Messing und mit ihm der Experimentiercondensator in die Kochflasche montiert wurde, ist aus Mitth. N⁰. 51 § 2 ersichtlich [1]). Die weitere Einrichtung der Hülle des Condensators zeigt beigegebene Tafel I. Das Innere des Hohlcylinders communiciert auf zwei Wegen nach aussen. Einmal durch die dünne Kupferröhre r, die nach den vom Hohlcylinder nicht eingenommenen Theilen des Bechers führt. Diese Röhre kann mittels eines Hahnes, dessen Stift h von der Stange h und den Griff h_2 bewegt wird, von aussen abgeschlossen oder geöffnet werden.

Der zweite Weg nach aussen ist die Glasröhre g, durch welche die sich entwickelnden Dämpfe nach u abziehen können, um dann in Kautschuksäcken aufgefangen zu werden [2]).

Der Vorgang bei der Messung ist folgender. Anfangs ist der Hahn h geschlossen und man lässt das flüssige Gas in die Koch-

---

[1]) Tafel I dabei giebt eine ausführliche Zeichnung des Cryostaten mit dem Condensator, Tafel IV eine schematische Darstellung der Stickoxydulcirculation mit dem Cryostaten; für die Sauerstoffcirculation ist MATHIAS l. c. zu vergleichen.

[2]) Weitere Zeichenerklärung: a_2 Schräubchen zum Andrücken der Packung a_1, b Holzstückchen zum Stützen der Glasröhrchen z_1 welche die Drähte d_1 und d_2 durchlassen, c zweitheiliges Holzstück (schlecht warmeleitend) zum Stützen des Zuflussröhrchens, f eingelöthetes Schräubchen, benutzt bei der Bohrung des Kanals für verflüssigtes Gas, k_1 Packung unter der Niveauzeigerröhre, k_3 Messingmontur zum Anschrauben derselben, k_2, Lederkissen, e Kautschukröhre um die Glasröhre g an der Messinghülle des Condensators zu verbinden (mit Fischleim gegen das flüssige Gas geschützt), e_2 Messingreifen welche mit Schrauben angezogen werden um Verschluss zu erzielen, j, p, q Vergl. Mitth. N⁰. 51 § 2, t_1 und t_2 Kupfermonturen um die Stahlstifte v_1 v_2 zu fassen, u_2, u_1, w_1, w_2 vergl. Mitth. N⁰. 51 § 2. Die seitliche Oeffung in der Glasröhe g vor dem Seitenröhr u_2 des messingen T rohrs ist leicht zu sehen.

flasche einströmen. Hat sich dasselbe hier in genügender Menge gesammelt und kann man annehmen, dass sämmtliche Theile des Condensators die Temperatur des Gases angenommen haben, so wird das Innere des Hohlcylinders (durch die Glasröhre *g*) leergepumpt und hierauf die Capacität des Condensators bestimmt. Nun wird der Hahn *h* geöffnet und das flüssige Gas strömt in Folge des herrschenden Ueberdruckes in das Innere des Hohlcylinders. Ist dies geschehen, so wird der Hahn *h* wieder geschlossen und nun wird die Capacität des Condensators von Neuem, diesmal mit dem flüssigen Gase als Zwischenmedium bestimmt. [1])

Um sich davon überzeugen zu können, dass der Hohlcylinder vollständig mit flüssigem Gase gefüllt sei, war die Anwendung der Niveauröhre *N* nöthig, in welcher der von aussen leicht sichtbare Meniskus anzeigt, wie hoch die Flüssigkeit im Hohlcylinder, resp. im daran anstossenden Theil der Glasröhre *g* steht. Die Glasröhre *l*, die von *g* nach *N* führt, bewirkt, dass die beiden Flüssigkeitsspiegel unter demselben Drucke stehen. [2])

Es war leider nicht möglich das Elektrometer und die sonstigen Hilfsapparate in dem Zimmer aufzustellen, in dem sich die Kältemaschinen befinden, aus Platzmangel sowohl als auch wegen der Unruhe, welche die laufenden Pumpen und ihre Bedienung nothwendiger Weise zur Folge haben. Ich hatte also blos die Wahl, entweder die Kochflasche mit dem darin enthaltenen Condensator in das Nebenzimmer, wo sich auch das Elektrometer befand, aufzustellen, oder die Kochflasche im Kältelaboratorium zu lassen und den Condensator durch einen entsprechend langen Draht mit dem Elektrometer zu verbinden. Im ersteren Falle hätte man das verflüssigte Gas durch eine etwa 5 m. lange Röhre in die Kochflasche führen müssen, wobei jedoch sehr bedeutende Wärmezufuhr von aussen nicht zu vermeiden gewesen wäre, so dass das Gelingen der Versuche vorderhand noch in Frage gestanden wäre. Daher wurde vorläufig die letztere Aufstellung vorgezogen, wobei natürlich die Empfindlichkeit der Methode etwas leidet, da ja der lange Zuleitungsdraht eine nicht unbedeutende Capacität repräsentiert. Doch schienen hier, wie schon gesagt, die Vortheile die Nachtheile zu überwiegen.

---

[1]) Der erste der drei Durchschnitte zeigt den Becher und den Condensator leer, der zweite den Becher gefüllt und der dritte den Becher und den Condensator beide mit verflüssigtem Gas gefüllt.

[2]) Die Niveauröhre ist im zweiten Durchschnitt gedreht um *l* zu zeigen. Es ist die Niveauröhre Taf. I bei Mitth. no. 51 § 2 nicht gezeichnet, dieselbe wird durch K_2 (auf dieser Tafel) beobachtet.

Um den Einfluss des langen Zuleitungsdrahtes auszugleichen, erwies sich als nothwendig, über verschiedene Hilfscapacitäten zu verfügen. Dieselben wurden nach denselben Prinzip construiert, wie der Experimentiercondensator: Metallplatten, die auf Glasröhren aufgesteckt und durch Glasstückchen von einander gehalten werden. Diese so construierten Condensatoren wurden dann, durch eine Paraffinschichte isoliert in mit Staniol beklebte Pappen-deckel-schachteln gelegt. Wird dann diese Staniolbekleidung zur Erde abgeleitet, so ist die Capacität des Condensators ganz unveränderlich und von dem Einschluss umgebender Körper unabhängig.

Solche Hilfscapacitäten können auch dienen wenn bei Substanzen mit grossere Dielektricitätsconstante die Verschiebung der Glastafel des NERNST'schen Messcondensators nicht mehr ausreicht, um die gewünschte Capacitätsänderung zu erreichen; in einem solchen Falle hätte man solche Capacitäten dem Messcondensator parallel zu schalten.

3. *Versuchsanordnung.*

Es wurden um von Veränderungen der Capacität der Zuleitungs-dräthe herrührende Fehler auszuschliessen, alle Apparate unver-rückbar — ein für alle Male — festgeklemmt. Aus denselben Grün-den ist auch darauf zu achten, dass das An- und Abschalten der Condensatoren ganz gleichmässig erfolgt, was die Anwendung von Schaltbrettern erfordert, zu denen die Drähte fix gespannt hinlaufen und welche im Uebrigen möglichst capacitätslos construiert werden müssen. Und zwar verwendete ich als solche, ausschlieszlich kleine Ebonitplatten, welche mit Quecksilbernäpfen versehen waren, welche durch kleine Metallbügel in Verbindung gebracht werden konnten.

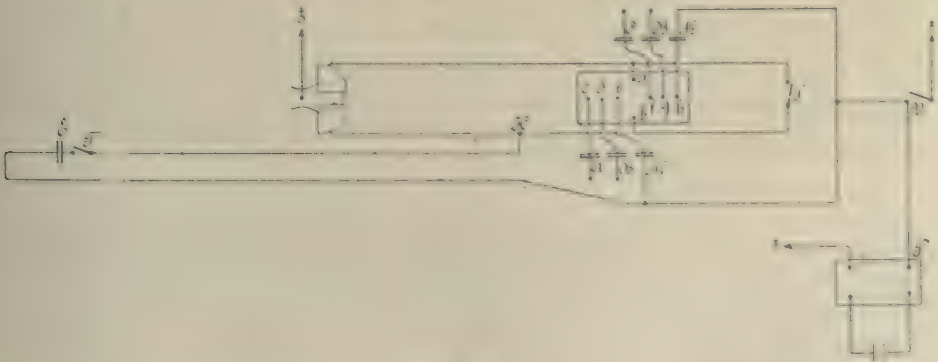


Fig. 3.

Die Versuchsanordnung ist in Figur 3 schematisch wiedergegeben. Von den beiden Quadrantenpaaren des Elektrometers führen zwei Drähte erst zu den zwei Quecksilbernäpfen a und b, ferner zum kleinen Schlüssel S durch den, behufs Fixierung des Nullpunktes die Quadranten in leitende Verbindung gebracht werden können; c, d, e, f, g, h sind weitere sechs Quecksilbernäpfe, von welchen Zuleitungsdrähte zu den inneren Belegen der sechs Condensatoren N_1, N_2, A, B, C, D führen; N_1 und N_2 sind zwei NERNST'sche Messcondensatoren, A, B, C, D sind Hülfscondensatoren, deren Construction bereits beschrieben wurde. Die äusseren Belege dieser letzteren vier Condensatoren können je nach Bedarf zur Erde oder zum Rhumkorffpol P geleitet werden, während die von N_1 und N_2 stets mit letzterem in Verbindung sind. Wird der Schlüssel V geschlossen, so sind sämmtliche Condensatorenbelege zur Erde abgeleitet.

Bei H zweigt ein Draht ab, der in das Nachbarzimmer geführt ist und durch den Schlüssel T mit der inneren Belegung des Experimentiercondensators E verbunden werden kann. Die aüssere Belegung des letzteren ist stets mit dem Rhumkorffpol in Verbindung.

Dass ein zweiter Messcondensator (N_2 in der Figur) in Verwendung kam, obwohl das Prinzip der Methode nur einen solchen fordert, geschah theils aus Bequemlichkeitsrücksichten, theils wegen der sofort zu beschreibenden Aichung des eigentlichen Messcondensators (N_1). [1])

4. *Aichung de Messcondensators.*

Der Messcondensator war, wie bereits erwähnt ein von NERNST construierter Apparat. Die Aenderung der Capacität ist der Verschiebung der Glasplatte proportional, vorausgesetzt dass der Apparat vollkommen construiert ist. Da dies natürlich nie der Fall ist, musste dieser Condensator erst geaicht werden. Und zwar geschah dies nach der Methode, deren sich auch NERNST bedient. Es wird nämlich der oben (fig. 2) beschriebene Aichcondensator dem Messcondensator parallel geschaltet und die zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes nöthige Verschiebung gemessen.

Ist dies geschehen, so wird der Aichcondensator wieder abgeschaltet und man stellt nun das Gleichgewicht durch Verschieben des anderen Messcondensators wieder her. Dann schaltet man wieder den Aichcondensator dem ersten Messcondensator parallel, misst

---

[1]) Siehe NERNST l. c.

wieder die nöthige Verschiebung und fährt in dieser Weise so lange fort, als die Glastafel reicht. So erhällt man die verschiedenen Stellungen der Glastafel, denen gleiche Differenzen der Capacität entsprechen. Die Anwendbarkeit des eben geschilderten Aichungsverfahren beruht auf der Voraussetzung, dass die Capacität der, der Induction nicht ausgesetzten, Theile des Aichcondensators, sowie des Drahtes, welcher letzteren dem Messcondensator parallel schaltet, verschwindet. Ersteres ist bei dem fig. 2 beschriebenen Condensator beinahe vollkommen erreicht. Ferner konnte auch die Anwendung eines Zuleitungsdrahtes auf folgende (dem Aufsatz von NERNST [1]) entlehnte) Weise vermieden werden. Der Aichcondensator wurde, durch eine Ebonitplatte isoliert, so aufgestellt, dass das 2 m.m. lange, aus dem Deckel des Condensators herausstehende Stück des Drahtes *D* (Fig. 2) an dem die innere Belegung befestigt ist in gleicher Höhe mit dem Zuleitungsdraht des Messcondensators stand. Das An- und Abschalten des Aichcondensators geschieht nun, indem man letzteren etwa 2 m.m. weit in horizontaler Richtung verschiebt, wodurch der Contact des Stückes *D* mit dem Zuleitungsdraht hergestellt, resp. unterbrochen wird. Die gegenseitige Lage von Zuleitungsdrähten, Condensatorenbelegungen etc. wird dadurch so wenig geändert, dass ein dadurch entstehender Fehler wohl kaum zu befürchten ist. Der ganze Zuleitungsdraht ist also jetzt auf das erwähnte Stück *D* reduciert; dasselbe ist wohl an und für sich von geringerer Capacität; der Fehler wird aber noch dadurch geringer, dass das Stück *D* der Induction seitens des Metalldeckels des Aichcondensators ausgesetzt ist, und daher auch als Theil der inneren Belegung desselben aufgefaszt werden kann.

Das Resultat des oben beschriebenen Aichungsverfahren sind die Zahlen welche in der zweiten Colonne der folgenden Tabelle I stehen.

---

[1]) l. c.

TABELLE I.

Capacität.	Stellung d. Glastafel.	Diff.
0	8.40	
		6.65
1	15.05	
		6.40
2	21.45	
		6.20
3	27.65	
		5.95
4	33.60	
		6.10
5	39.70	
		6.20
6	45.90	
		6.35
7	52.25	
		6.58
8	58.83	
		6.70
9	65.53	
		6.78
10	72.31	
		6.41
11	78.72	
		6.16
12	84.88	
		5.59
13	90.47	
		5.25
14	95.72	
		4.96
15	100.68	
		4.54
16	105.22	
		4.17
17	109.39	
		4.13
18	113.52	
		3.62
19	117.14	

Es sind dies Mittelwerthe aus 4 Beobachtungsreihen, deren grösste Abweichungen 0.2 m.m. betrugen.

Diese Zahlen sind die Grundlage des folgenden Beobachtungsmateriales. Da es nur auf Differenzen ankommt, bezeichnen wir die Capacität des Messcondensators in der Stellung 8.40 mit 0, in der Stellung 15.05 mit 1 u. s. w.; d. h. wir nehmen die Capacität des Aichcondensators als Einheit. Die entsprechenden Zahlen finden sich in der ersten Colonne der obigen Tabelle.

Dazwischen liegende Werthe wurden durch graphische Interpolation gewonnen.

Als Controle für die Genauigkeit der in Tabelle I gegebenen Aichungsscala unternahm ich folgenden Versuch. Es wurde in genau derselben Weise, wie früher mit dem Aichcondensator, nunmehr mit einem anderen Condensator verfahren, dessen Zuleitungsdraht aber eine Länge von ca 12 cm. und also eine merkliche Capacität hatte. Bezeichnen wir die Capacität dieses Condensators mit e, die des Zuleitungsdrahtes mit d, die des Elektrometers sammt der der übrigen, während des Versuchs unveränderten, Zuleitungsdrähte mit γ; sind ferner x_0, x_1, x_2 .... die Capacitäten des Messcondensators, die den verschiedenen Stellungen der Glastafel entsprechen, welche man durch das obige Verfahren erhält, so ist die Bedingung, dass sich das Potential des Electrometerquadranten nicht ändert; dass also die Nadel im Gleichgewicht bleibt:

$$\frac{x_0}{\gamma}=\frac{x_1+e}{\gamma+d}\,;\quad \frac{x_1}{\gamma}=\frac{x_2+e}{\gamma+d}\,;\ \ldots\ \text{u. s. w.} \qquad (3)$$

daraus ergiebt sich sofort

$$\frac{\gamma+d}{\gamma}=\frac{x_2-x_1}{x_1-x_0}=\frac{x_3-x_2}{x_2-x_1}=\ \ldots\ \text{u. s. w.}$$

d. h. die aufeinanderfolgenden Verschiebungen der Glasplatte sind einander proportional.

Als Mittel aus drei, ebenso gut wie die früheren übereinstimmenden Beobachtungsreihen erhielt ich so die Zahlen die in der ersten Colonne von Tabelle II stehen.

Nach der früher definierten Skala entsprechen diesen Stellungen Capacitäten, die in der zweiten Colonne von Tabelle II stehn.

TABELLE II.

Stellung d. Glastafel.	Capacität.	Diff.	Capacität berechnet.	Δ
52 25	7.000		—	—
		1.439		
61.80	8.439		8.440	0.001
		1.475		
71.80	9.914		9.933	0.019
		1.573		
81.77	11.487		11.485	0.002
		1.612		
91.02	13.099		13.099	0.000
		1.684		
99.61	14.783		14.775	0.007
		1.743		
107.46	16.526		16.516	0.010
		1.809		
114.81	18.330		18.325	0.005

In der dritten Colonne stehen die Differenzen der Capacitäten. Die Zahlen sollten also einander proportional sein. Nimmt man aus den aufeinanderfolgenden Verhältnissen dieser Zahlen das geometrische Mittel und berechnet so Werthe, die einander thatsächlich proportional sind und mit den Zahlen der Colonne 3 möglichst übereinstimmen, so erhält man durch Addition dieser „berechneten Differenzen" die in der vierten Colonne befindlichen Zahlen. Die Differenz zwischen diesen Zahlen und den Zahlen der zweiten Colonne findet sich in der fünften Colonne. Wir können diese Zahlen füglich als Beobachtungsfehler bezeichnen; wie man sieht ist der Grösste von ihnen 0.019 (der Capacität des Aichcondensators = 0.13 m.m. Verschiebung der Glastafel am Messcondensator). Wir können dies wohl auch als die untere Grenze der Genauigkeit annehmen, mit der der Werth einer einzelnen Capacität bestimmbar ist.

Auf dieselbe Weise wurden Tabelle III und IV gewonnen, von denen die erste sich auf den Theil der Glastafel bezieht, der in Tabelle II nicht vorkommt, während Tabelle IV das Resultat einer Versuchsreihe darstellt, bei der das frühere Verfahren mit einer bedeutend grösseren Capacität vorgenommen wurde.

Wie man sieht, zeigen diese Tabellen „Beobachtungsfehler" von derselben Grösse an wie Tabelle II. Das früher über die Genauigkeit einer Einstellung gesagte, behält dennoch seine Giltigkeit.

Ueber die Grössenordnung dieser Fehler lässt sich Folgendes bemerken. Die Genauigkeit einer einzelnen Einstellung betrug im Minimum 0.1 mm. Verschiebung der Glastafel, wie zahlreiche Versuche lehrten, bei denen die Einstellung eines der beiden Messcondensatoren ceteris paribus wiederholt wurde. Jede der Zahlen, die

TABELLE III.

Stellung d. Glastafel.	Capacität.	Diff.	Capacität berechnet.	Δ
52.25	7.000		—	—
		1.445		
43.15	5.555		5.545	0.010
		1.395		
34.55	4.160		4.164	0.004
		1.310		
26.70	2.850		2.854	0.004
		1.255		
18.90	1.595		1.611	0.016
		1.170		
11.25	0.425		0.431	0.006

TABELLE IV.

Stellung d. Glastafel.	Capacität.	Diff.	Capacität berechnet.	Δ
27.15	2.920		—	—
		4.080		
52.25	7.000		6.988	0.012
		4.220		
80.10	11.220		11.233	0.013
		4.445		
103.70	15.661		15.663	0.002

in den vorhergehenden 4 Tabellen angegeben sind, ist das Resultat von drie Einstellungen (2 Einstellungen des eigentlichen Messcondensators und eine des anderen). Den Zahlen, welche sich in der 2ten Colonne der Tabellen II, III, IV befinden, haftet eine grössere Ungenauigkeit an, da sich dem Fehler der Einstellung noch der gleichartige eventuelle Fehler der Aichungsskala beigesellt. Da aber alle Zahlen Mittelwerthe aus 4 Beobachtungen sind, so reduziert sich der zu erwartende Fehler auf 0.12 mm. Es ist dies also im Einklang mit dem früher Angegebenen. Der grösste Fehler, der in den Tabellen II bis IV vorkam, war gleich 0.13 mm., während die meisten bedeutend kleiner sind.

Die eben angestellte Betrachtung ist nicht streng richtig, da ja die Berechnung einer Capacität nach der Aichungsskala die Benützung von mehr als einer Beobachtung nöthig macht und ferner auch die Grössen „Capacität berechnet" aus allen beobachteten abgeleitet sind. Dadurch kann aber der zu erwartende Fehler nur noch grösser als 0.12 mm. werden; und das, worauf es mir hier ankam, bleibt bestehen, dass nämlich der grösste Fehler von 0.019 Capacität des Aichcondensators = 0.13 mm. Verschiebung der Glastafel aus den Einstellungsfehlern erklärlich ist und also die prinzipielle Richtigkeit der Versuche durch diese Resultate nicht in Frage gezogen wird.

5. *Messungen.*

Die eigentlichen Messungen wurden nun folgendermaszen ausgeführt. Der Messcondensator N_1 wurde auf 21.45 gestellt, der Schlüssel bei T (Figur 3) geöffnet. Das Gleichgewicht wird durch Anschalten von Hilfscapacitäten und durch Verschieben von N_2 hergestellt. Nun wird der Schlüssel T geschlossen und die Glastafel von N_1 so weit verschoben, bis wieder Gleichgewicht herrscht.

Wir nennen nun wieder x_0 und x_1 die Capacitäten von N_1 bei der ersten, resp. zweiten Stellung der Glastafel; γ die Capacität des Elektrometers und der Zuleitungsdrähte incl. des Drahtes, der von H zum Schlüssel T geht. Die Capacität des Drahtes, der von T zum Experimentiercondensator führt, sei d, die des Experimentiercondensators mit Vacuum als Zwischenmedium endlich sei gleich c. Dann ist ebenso wie früher Gl. (3):

$$\frac{x_0}{\gamma} = \frac{x_1 + c}{\gamma + d}$$

oder

$$x_0 - x_1 = c = x_0 \frac{d}{\gamma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Wird nun der Experimentiercondensator mit einer dielektrischen Flüssigkeit gefüllt, so wächst seine Capacität etwa auf c', und es wird eine grössere Verschiebung der Glastafel nöthig um ihn zu compensieren. Sei die Capacität des Messcondensators in dieser dritten Stellung gleich x_2, so hat man analog dem früheren

$$x_0 - x_2 = c' - x_0 \frac{d}{\gamma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Die Differenzen $x_0 - x_1$; $x_0 - x_2$ etc. werden direct abgelesen. Also lässt sich auch die Differenz $c' - c$ aus (4) und (5) in direct messbaren Grössen ausdrücken. Würde man dann noch den Werth von c kennen, so würde dies auch zur Bestimmung von c'/c genügen. Nun kann man durch Messungen, bei denen die Grösse γ absichtlich variiert wird, den Werth von c berechnen. Doch zeigt es sich, dass die dabei inbetracht kommenden Differenzen so gering sind, dass der Werth c nicht genauer als auf 10 pCt. angegeben werden kann, also unbrauchbar wird. Es bedarf also einer Bestimmung der Grösse $x_0 \frac{d}{\gamma}$ welche ein für alle Male gemacht werden kann. Es wurde nämlich der Zuleitungsdraht des Experimentiercondensators knapp an letzterem abgeschnitten und dann mittels eines Wachstropfens in möglichst gleicher Lage wie früher, aber von den Condensatorplatten isoliert, befestigt. (Dadurch, dass man den Draht wieder los macht und von neuem befestigt, kann man sich überzeugen, dass der dabei entstehende Fehler 0.2 mm. nicht übersteigt; übrigens tritt derselbe im Zähler und Nenner der Dielektricitätsconstante gleich auf). So kann man dann die dem Draht zukommende

Capacität bestimmen. Verfährt man nämlich mit dem Zuleitungsdraht allein ebenso, wie früher mit dem ganzen Condensator, so gelangt man zu einer Gleichung

$$\frac{x_0}{\gamma} = \frac{x'_0}{\gamma + d}$$

worin x'_0 die Capacität des Messcondensators nach der letzten Verschiebung bedeutet. Daraus entnimmt man sofort

$$x'_0 - x_0 = x_0 \frac{d}{\gamma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Aus (4), (5) und (6) erhält man dann sofort für die Dielektricitätsconstante

$$\frac{c'}{c} = \frac{(x_0 - x_2) + (x'_0 - x_0)}{(x_0 - x_1) + (x'_0 - x_0)} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Bei der nun folgenden Angabe der Resultate meiner Messungen bedeutet y_1 die Stellung der Glastafel des Messcondensators nach Anschalten des Experimentiercondensators mit Vacuum als Zwischenmedium, der sich jedoch schon auf der Temperatur des flüssigen Gases befindet: y_2 die Stellung der Glastafel nach Anschalten des mit flüssigen Gas gefüllten Condensators. Mit x_1 und x_2 bezeichnen wir wie früher die diesen Stellungen entsprechenden Capacitäten (vor dem Anschalten stand die Glastafel stets auf 21.45 also $x_0 = 2.000$).

1 *Stickoxydul.*

19 Juni:

$y_1 =$ . . . . (Diese Beobachtung wurde versäumt)

$y_2 =$ 106.2; 106.5; 106.2.

20 Juni:

$y_1 =$ 58.85; 58.85; 58.90.

$y_2 =$ 107.90; 108.10; 107.95.

Diese Bestimmungen verdienen jedoch kein Vertrauen, da wie sich nachträglich herausstellte, das Stickoxydul stark verunreinigt worden war.

Definitiv sind die folgenden Werthe:

9 Juli:

$y_1 =$ 56.30, 56.40; 56.35 Mittel 56.32

$y_2 =$ 106.00; 105.90; 106.00; 106.20 106.03 (± 0.17).

Die entsprechenden Capacitäten sind:

$(x_0 = 2.000)$.
$x_1 = 7.640$.
$x_2 = 16.191$.

2. *Sauerstoff.*

10 Juli:

$y_1 = 57.70;\ 57.70;\ 57.75$ Mittel 57.72
$y_2 = 86.15;\ 86.10;\ 86.05;\ 85.85;\ 85.95$ 86.02 (± 0.17)

Die entsprechenden Capacitäten sind:

$(x_0 = 2.000)$
$x_1 = 7.843$
$x_2 = 12.200$

Die früher definierte Differenz $x_0{}^1 - x_0$ ergab sich:

$x_0{}^1 - x_0 = 3.731$.

(Da sich die Glastafel von 21.45 nur bis 8.40 verschieben lässt, musste zu dieser Bestimmung ein Hilfscondensator verwendet werden; es verlohnt sich jedoch wohl kaum, die diesbezüglichen Daten in extenso mitzutheilen).

Demnach erhalten wir als Werth für die Dielektricitäts-constante nach Formel (7):

$$\left.\begin{aligned} K_{N_2O} &= \frac{14.191 + 3.731}{5.640 + 3.731} = 1.912 \\ K_{O_2} &= \frac{10.200 + 3.731}{5.843 + 3.731} = 1.455 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

An diesen Zahlen können wir noch eine Correction anbringen; wir berücksichtigen, dass nicht nur der Experimentiercondensator, sondern auch der Zuleitungsdraht desselben bis zu einer gewissen Höhe vom flüssigen Gas umgeben war, während die Gesammtlänge des Drahtes 88 cm. betrug. Der Werth

$$x'_0 - x_0 = x_0 \frac{d}{\gamma} = 3.731$$

bezieht sich auf den Fall, dass der ganze Zuleitungsdraht von Luft umgeben ist. Falls es sich also um die Capacitätsbestimmung des mit Flüssigkeit gefüllten Condensators handelt, ist die Grösse d, also auch $(x_0' - x_0)$ mit dem Factor

$$\left(\frac{83}{88} + K \cdot \frac{5}{88}\right)$$

zu multiplicieren, wo K die Dielektricitätsconstante des betreffenden Mediums bedeutet. Für diese Correction genügen die Näherungswerthe (8) wohl vollauf und ist der bei der erreichten Genauigkeit nicht in Betracht kommende Einfluss der Umhüllungsröhrchen vernachlässigt worden.

Wir erhalten so als endgiltige Werthe
für Stickoxydul:

$$K_{N_2O} = \frac{14.197 + 3.731\left(\frac{83}{88} + \frac{5}{88} . 1.912\right)}{5.640 + 3.731} = 1.933$$

für Sauerstoff:

$$K_{O_2} = \frac{10.200 + 3.731\left(\frac{83}{88} + \frac{5}{88} . 1.455\right)}{5\ 843 + 3.731} = 1.465$$

Wie man sieht, sind die Zahlen y_2 ein wenig unsicher als die, welche sich auf mit Luft gefüllte Condensatoren beziehen. Es mag dies von Temperaturschwankungen, oder auch von kleinen Verunreinigungen herrühren. Beachtet man dies und nimmt für die übrigen Zahlen die weiter oben gegebene Genauigkeit an, so resultiert als grösst möglicher Fehler (wenn wir annehmen, dass sich die Fehler aller Factoren addieren) für die Dielektricitätsconstante von Stickoxydul 0.5 %, für die von Sauerstoff 0.7 %, während der warscheinliche Fehler wohl nog geringer ist.

Der Werth 1.491, den DEWAR en FLEMING für die Dielektricitätsconstante des normal siedenden Sauerstoffes angegeben haben, weicht von meinem Werth um 1.8 % ab, welche Uebereinstimmung man wohl als ziemlich gut bezeichnen kann, wenn man bedenkt wie weit oft die Angaben verschiedener Beobachter über Dielektricitätsconstanten auseinandergehen, auch in Fällen, wo die betreffenden Substanzen wohl leichter zu erlangen sind, als verflüssigte Gase.

6. *Anwendung der Resultate auf die* CLAUSIUS-MOSOTTI*'sche Formel.*

Es liegt der Gedanke nahe, die Resultate dieser Arbeit zur Prüfung der CLAUSIUS-MOSOTTI'schen Formel zu verwenden.

Nach derselben ist bekanntlich:

$$\frac{K+2}{K-1} . d = Const. = D$$

wo K wieder die Dielektricitätsconstante, d die Dichte bedeutet.

Mittels dieser Gleichung kann man also die Dielectricitätsconstante einer Substanz in flüssigem Zustand berechnen, wenn die Dielektricitätsconstante des gasförmigen Zustandes und die Dichte beider Aggregatzustände bekannt ist.

Bei Stickoxydul ist dies zur Zeit leider nicht genau möglich, da die Dichte desselben bei normalem Siedepunkt nicht genau bekannt ist. Setzen wir aber da es besonders interessant ist zu untersuchen, wie sich der hier gefundene Werth den Beobachtungen von LINDE anschliesst [1]) die Dichte der Stickoxydul nach NATTERER [2]) 1.15 so kommt für die Constante D bei normal siedendem N_2O 4,85, während LINDE bei 0° für verflüssigtes Stickoxydul findet 5.42, und für gasförmiges nach KLEMENCIC bei der Dichte $1.969.10^{-3}$ und K 1.001158, sich 5.103 ergiebt.

Auch bei Sauerstoff ist nur eine angenäherte Prüfung dieser Formel möglich, da die diesbezüglichen Daten noch unsicher sind. So ist vor allem die Dielectricitätsconstante des gasförmigen Sauerstoffes nicht bekannt und es liegt nur eine allerdings gegründete Vermuthung von DEWAR und FLEMING [3]) vor, dass sich dieselbe von der Luft nicht viel unterscheiden könne, welch letztere von BOLTZMANN und KLEMENCIC übereinstimmend bei 0° und 760 mm. Druck zu 1.00059 bestimmt wurde.

Die Dichte des gasförmigen Sauerstoffes ist, ebenfalls bei 0° und 760 mm. Druck, gleich $1.4292.\ 10^{-3}$ [4]), die des siedenden Sauerstoffes ist nach OLSZEWSKI gleich 1.124 [5]) nach DEWAR [6]) 1.1375 nach LADENBURG und KRÜGEL [7]) 1.134.

Nehmen wir also als Dielectricitätconstante des gasförmigen Sauerstoffes 1.00059, als Dichte des flüssigen Sauerstoffes 1.1375 an, so berechnet sich die Dielectricitätsconstante des flüssigen Sauerstoffes zu 1.556, welcher Werth der Grössenordnung nach, mit den Werthen von DEWAR und FLEMING und mir übereinstimmt.

Umgekehrt erhält man als Dielektricitätsconstante des gasförmigen Sauerstoffes aus der des flüssigen 1.00051 (statt 1.00059).

Bei der Unsicherheit der zur Berechnung nöthigen Daten, ist eine bessere Uebereinstimmung, als der Grössenordnung nach, nicht zu erwarten. Die Versuche wiedersprechen also der CLAUSIUS-MOSOTTIschen

[1]) l. c.
[2]) Pogg. Ann. 62 pg. 134.
[3]) l. c.
[4]) LANDOLT und BÖRNSTEIN, pag. 116.
[5]) Ztschr. f. phys. Chem. XVI, 383.
[6]) Proc. Royal Instit. 98.
[7]) Ztschr. f. Compr. Gase 99 pg. 77.

Formel nicht, während die endgiltige Entscheidung betreffs ihre Anwendbarkeit auf Sauerstoff vorderhand ungelöst bleiben muss.

Over de vraag of deze in de Duitsche taal geschreven mededeeling onvertaald in het Verslag kon worden opgenomen, ontstond eene discussie. Met 27 tegen 9 stemmen (1 blanco) werd besloten het stuk in het Duitsch op te nemen. Later zal de vraag of mededeelingen, door vreemde geleerden in hun eigen taal geschreven, onvertaald in het Verslag zullen worden opgenomen, door de Afdeeling nader in het algemeen worden overwogen.

Dierkunde. — De Heer HUBRECHT doet eene mededeeling namens Dr. J. F. VAN BEMMELEN, getiteld: „*Resultaten van een vergelijkend onderzoek der verhemelte-, orbitaal- en slaapstreek aan den schedel der Monotremen.*"

I. *Verhemelte.*

Bij Ornithorhynchus en Echidna beide is het verhemelte secundair achterwaarts verlengd, als gevolg van de levenswijze, dus onafhankelijk van elkaar, en derhalve ook op verschillende wijze.

Bij O. zijn de verhemelte-beenderen achter even breed als voor, zoodat de pterygoïdea ter weerszij naast hen zijn komen te liggen, buiten het verband van de beenderen, die den wand der hersenholte samenstellen.

Bij E. zijn de verhemelte-beenderen achterwaarts in punten uitgegroeid, zoodat de pterygoïdea schuin achter hen liggen, tusschen hen en de petrosa, en gelegenheid hebben gevonden in het verband der hersenkas-beenderen te treden.

De palatina van E. dragen aan hun laterale zijde, loodrecht op hun horizontale verhemelteplaat, twee verticale vleugels: een grooteren voorsten, die een deel van den orbitaalwand vormt, en een kleineren achtersten, die in de temporaalstreek ligt en met zijn voorrand de buitenbegrenzing vormt eener groote opening, die de ineengevloeide foramina rotundum, opticum en spheno-orbitale vertegenwoordigt. Bij O. is de eerste opening van de volgende gescheiden.

In den ventralen wand van dit vleugeltje ligt de uitmonding van een kanaaltje, dat wellicht het homologon is van den bij O. zeer sterk ontwikkelden Canalis pterygoïdeus seu vidianus, die langs den zijrand van 't palatinum loopt, van for. ovale tot for. rotundum.

Door dit kanaal loopt bij O. een groote slagader: de art. stapedia,

zoo geheeten omdat hij, lateraal van den stapes, de trommelholte doorkruist. Deze arterie ontbreekt bij Echidna. Dit verklaart, waarom ook de canalis vidianus bij dit dier hetzij geheel afwezig is, hetzij alleen door het kanaaltje in 't temporaalvleugeltje van 't palatinum is vertegenwoordigd.

II. *Wiggebeen.*

Het *wiggebeenslichaam* is bij Echidna lang en smal, door 't ontbreken van den samenhang met de alisphenoïdea (alae magnae). Het heeft een naar onderen concaven vorm, omdat het zich ter weerszij ombuigt in zeer langgestrekte processus pterygoïdales. Aan zijn achterrand draagt het een paar doorboringen voor de carotides internae, en aan de buitenzij daarvan twee achterwaarts gerichte vleugeltjes: de spinae angulares. Deze laatste zijn bij O. veel grooter en breiden zich een eindweegs over de petrosa uit. Zij begrenzen bij dit dier de foramina ovalia aan de mediane zijde, terwijl zij bij E. door de geheele lengte der pterygoïdea van die foramina zijn gescheiden.

De sella turcica is bij O. veel langer in sagittale richting dan bij E. Hiertegenover staat bij dit laatste dier een buitengewone ontwikkeling der lamina cribrosa van het zeefbeen, die met het sphenoïdeum volkomen vergroeid is. Bij O. ontbreekt een diergelijke zeefplaat geheel.

De plaats der *alisphenoïdea* of groote vleugels van het wiggebeen wordt bij E. ingenomen door beenplaten, die geheel door naad van 't basisphenoïd zijn gescheiden. Zij ontstaan zeer laat, zoodat zelfs bij 't bereiken van den vollen wasdom hun plaats in den schedelwand nog open ligt als een groote fontanel, en het foramen ovale aan zijn laterale zijde nog niet door been begrensd is. Aan den foetalen schedel hangt het met foramen rotundum, opticum en spheno-orbitale tot één groote hyaat in den schedelwand samen. Bij O. in jeugdigen toestand is dit eveneens het geval: de beenplaat, die het alisphenoïd zal vormen, groeit van onder het squamosum uit naar voren, en doet zich voor als een dekbeen, evenals het postfrontale, dat met het orbitosphenoïd vergroeit.

De *orbitosphenoïdea* of kleine vleugels zijn bij Monotremen reusachtig ontwikkeld, en wél met het wiggebeenslichaam vergroeid. Zij danken hun groote uitbreiding aan de vergroeiïng met dekbeenderen, die op dezelfde plaats liggen waar bij de Sauropsiden de *postfrontalia* worden aangetroffen.

III. *Rotsbeen.*

Bij O. wordt het petrosum door 3 groote openingen grootendeels van de omliggende beenderen gescheiden: 1°. door een voorste, 't foramen ovale, van 't alisphenoïd; 2°. door een achterste, for. pro nervo vago et glossopharyngeo, van 't occipitale laterale; 3°. door een mediane (die slechts een fontanel in den schedelwand is, waardoor geen organen in- of uittreden), van 't occipitale basilare.

Bij E. schijnen deze openingen te ontbreken; in werkelijkheid zijn zij wel aanwezig, maar liggen veel verder uiteen; de voorste en de mediane worden bovendien door 't groote pterygoïd van 't petrosum gescheiden. De achterste is in tweeën gedeeld: het voorste deel, dat de zenuwen doorlaat, ligt binnen de grenzen van 't petrosum, het achterste, dat slechts fontanel is en bij 't bereiken van den vollen wasdom dichtgroeit, binnen 't occipitale laterale. Ook bij O. is die fontanel aanwezig, maar tot één opening versmolten met het zenuwgat.

Het petrosum grenst dus bij E. over zijn geheelen omtrek aan de beenderen, waarvan het bij O. geheel of grootendeels gescheiden is, n.l. aan alisphenoïd, pterygoïd, occipitale basilare, occipitale laterale en squamosum.

Het petrosum zet zich aan den zijwand van den schedel voort in een groote beenplaat, die bij E. door een naad van 't eigenlijke rotsbeen gescheiden wordt, en die in plaats en vorm het meest overeen stemt met het *mastoïdeum* van andere zoogdieren, maar in omvang en zelfstandigheid gelijk komt aan het opisthoticum + epioticum der Sauropsiden.

Dit deel van den hersenschedelwand is een kraakbeenverbeening, en reeds daarom mag het niet gehouden worden voor een squamosum, waartoe men anders licht geneigd zou zijn, wanneer men in het dekbeen dat er buiten op ligt, het jukbeen zou willen zien, waarmee dit dekbeen vele punten van overeenkomst vertoont, en dat anders geheel moet ontbreken.

IV. *Jukbeensboog.*

De arcus zygomaticus wordt bij Monotremen gevormd door twee uitsteeksels, die over het grootste deel van den boog tegen elkaar aangelegen zijn. Het voorste behoort aan het maxillare, het achterste aan bovengenoemd dekbeen, dat ik voor het squamosum houd. Een jugale ontbreekt bij E. geheel. Bij O. is een nokje aanwezig, ter hoogte van de grens tusschen orbita en fossa temporalis. Bij enkele exemplaren is het door naad van het onderliggende squamo-

saal-uitsteeksel gescheiden. Hoogstwaarschijnlijk is het de laatste aanduiding van het verdwijnende jugale. Aan den foetalen schedel heb ik het echter niet aangetroffen.

V. *Canalis temporalis.*

Tusschen squamosum en wand van den primordiaalschedel (mastoïdeum) komt een horizontaal kanaal voor, bij E. langer, bij O. korter maar wijder, dat bij andere zoogdieren in 't geheel niet wordt aangetroffen.

De ruimte van dit kanaal wordt ingenomen door spierbundels van den musc. temporalis.

Bij E. treedt bovendien in de achterste uitmonding van dit kanaal eene arterie den schedelwand binnen, maar om verder door de diploë van mastoïdeum, parietale en frontale naar de ethmoïdstreek te loopen. HYRTL noemt haar art. occipitalis.

Scheikunde. — De Heer V. A. JULIUS biedt, namens den Heer Dr. A. SMITS te Amsterdam, voor het Verslag een opstel aan getiteld: „*Onderzoekingen met den Micromanometer.*"

Nadat ik in 1896 de eerste resultaten met den micromanometer verkregen publiceerde [1]), zette ik mijne onderzoekingen voort om na te gaan, of het bij Na Cl, K O H en rietsuiker waargenomen verloop zich ook bij andere verbindingen voor zou doen.

Vóór echter tot andere verbindingen over te gaan, wilde ik nog eenige proeven doen met Na Cl, K O H en suikeroplossingen, omdat ik aan den toestel een kleine verbetering had aangebracht, hierin bestaande, dat de beenen van den manometer slechts 2 mM. van elkaar verwijderd waren, waardoor de aflezingsfout werd verminderd. Alvorens de resultaten van deze waarnemingen mede te deelen, wil ik hier eerst in het kort mijn vroegere uitkomsten vermelden om den lezer een vergelijking gemakkelijk te maken. De beteekenis van p_w, p_s, p_m N en n is de volgende:

p_w = dampspanning van zuiver water bij 0° uitgedrukt in m.m. Hg.
p_s = „ „ oplossing „ „ „ „ „
N = mol. dampspanningsvermindering „ „ „ „ „
p en n geven het aantal mol. water en opgeloste stof aan in de oplossing aanwezig.

[1]) Dissertatie „Untersuchungen mit dem Mikromanometer" 1896. Verslag Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, Wis- en Natuurk. Afd. pag. 292, 1897. Archives Neerl. Serie II, Tome I, p. 89, 1898.

Na Cl.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.02842	0.00344	0.121	1.5
0.03546	0.00477	0.134	1.6
0.08813	0.01223	0.139	1.67
0.17680	0.02477	0.140	1.69
0.35587	0.05026	0.141	1.70
0.8854	0.12646	0.143	1.718
1.8228	0.26757	0.147	1.765

K O H

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.03035	0.00409	0.135	1.6
0.05564	0.00763	0.137	1.65
0.09992	0.01382	0.138	1.66
0.16626	0.02321	0.140	1.68
0.33464	0.04786	0.143	1.72
0.51342	0.07504	0.146	1.76
0.75044	0.11170	0.149	1.790
1.0356	0.15867	0.153	1.842
2.6422	0.47601	0.180	2.166

RIETSUIKER.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.02138	0.00178	0.083	1.0
0.04630	0.00388	0.084	1.0
0.08488	0.00705	0.083	1.0
0.17287	0.01440	0.083	1.00
0.28340	0.02366	0.084	1.00
0.77912	0.06485	0.083	1.001
1.8821	0.17453	0.093	1.115

Bij Na Cl en K O H-oplossingen vond ik dus een toeneming der moleculaire dampspanningsvermindering en daarmede een stijging van i bij toeneming van de concentratie, terwijl bij rietsuiker-oplossingen de moleculaire dampspanningsvermindering en daarmede i constant gevonden werd tusschen de concentratie 0,02138 en 0.77912 gr. mol. per 1000 gr. H_2O. Alleen bij de laatste concentratie 1.8821 gr. mol. per 1000 gr. H_2O werd voor de mol. dampspanningsverminderingen voor i een hoogere waarde gevonden, dan bij de andere concentraties.

De resultaten van de waarnemingen met den verbeterden manometer volgen hierachter. Daar het mij hoofdzakelijk om het verloop te doen was, gebruikte ik eenige concentraties, die ver uit elkaar gelegen zijn.

Na Cl

Concentratie in gr. mol per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.033028	0.00435	0.132	1.6
0.34057	0.04793	0.141	1.69
1.7533	0.25724	0.147	1.764
2.1927	0.33406	0.153	1.832
4.6362	0.78345	0.169	2.032

K O H

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.03476	0.00470	0.135	1.6
0.42374	0.06454	0.152	1.83
1.1912	0.19505	0.164	1.969
2.5995	0.48440	0.186	2.241

RIETSUIKER.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.02602	0.00219	0.084	1.0
0.17225	0.01479	0.086	1.03
0.45413	0.03972	0.087	1.05
1.0811	0.09074	0.090	1.08

Deze weinige bepalingen waren voldoende om aan te toonen, dat bij Na Cl, K O H en rietsuiker werkelijk de moleculaire dampspanningsvermindering en daarmede *i* toeneemt met de concentratie.

De laatste reeks van K O H-oplossingen verdient meer vertrouwen dan de eerste, daar bij deze laatste oplossingen bijzonder veel zorg is besteed om de oplossingen koolzuurvrij te houden. Dit is dan ook waarschijnlijk de reden, waarom de waarden voor *i* in de laatste tabel voor K O H-oplossingen iets hooger zijn dan in de eerste tabel.

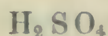
Ook de laatste tabel voor rietsuiker-oplossingen is nauwkeuriger dan de eerste, omdat de temperatuur van het waterbad, waarin de manometer was geplaatst, bij deze laatste serie ongeveer 10° lager was, dan bij de eerste serie. Bij een lagere temperatuur is de nauwkeurigheid grooter, omdat de manometer dan eerder in rust komt dan bij een hoogere temperatuur.

Het is duidelijk, dat het zeer weinig zin heeft om bij concentraties boven 1 gr. mol. per 1000 gr. water de waarde voor *i* te berekenen. Toch is hier die berekening gemaakt om een vergelijking met mijne vorige waarnemingen gemakkelijk te maken.

Na deze herhaling van mijne eerste waarnemingen werden proeven genomen met oplossingen van de volgende stoffen:


H_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en KNO_3

De resultaten zijn opgenomen in de volgende tabellen.


H_2SO_4

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O	$p_e - p_s$ in m.m. Hg.	p_e in m.m. Hg.	$i = \frac{p_e - p_s}{p_e} \frac{N}{n}$
0.02090	0.00336	0.161	1.9
0.04968	0.00819	0.165	2.0
0.24960	0.04204	0.168	2.03
0.50418	0.08713	0.173	2.08
1.11431	0.21057	0.184	2.215
2.1795	0.44246	0.203	2.441

$CuSO_4$

Concentratie in gr. mol per 1000 gr H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.02348	0.00086	0.037	0.6
0.09860	0 00525	0.053	0.7
0.24519	0.01585	0.065	0.78
0.49378	0.03276	0.066	0.80
0.99612	0.06790	0.068	0.820
1.2162	0.09656	0.079	0.955

De concentratie geeft aan het aantal gr. mol. $CuSO_4$ per 1000 gr. H_2O.

KNO_3

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m m. Hg.	p_m in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.02051	0.00287	0.140	1.7
0.25342	0.03241	0.130	1.54
0.51074	0.05569	0.109	1.31
1.0465	0.08671	0.083	0.996

Uit het voorgaande blijkt, dat van de onderzochte verbindingen alléén KNO_3, wat het verloop aangaat, een uitzondering maakt.

Bij zwavelzuur en bij kopersulfaat neemt bij toeneming van de concentratie de moleculaire dampspanningsvermindering en daarmede i toe, terwijl bij kaliumnitraat het tegenovergestelde plaats grijpt.

Eigenaardig is het, dat bij kopersulfaat onder aanneming, dat zich in oplossing mol. $CuSO_4$ zouden bevinden, de waarden voor i steeds onder de eenheid blijven, terwijl de uit het geleidingsvermogen berekende waarden voor i steeds grooter dan één zijn gevonden. [1])

Hetgeen kaliumnitraat ons doet zien is echter het merkwaardigst, want hier uit blijkt, dat het verloop, dat bij NaCl etc. gevonden is, niet algemeen schijnt te zijn.

Toen ik met deze waarnemingen bezig was, publiceerde DIETERICI [2])

[1]) PICKERING, Berl. Ber. 25 pg. 1315, 1892.
[2]) Wied. Ann. 62 pg. 616, 1897.

een verhandeling „Ueber die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0° C.”

Hij beschrijft daarin op welke wijze hij er in geslaagd is zijn aneroïde gevoeliger te maken, zoodat daarmede ook verdunde oplossingen konden worden onderzocht. De resultaten, die hij verkreeg bij oplossingen, die ook door mij zijn onderzocht, laat ik hier volgen, terwijl om een vergelijking gemakkelijk te maken, daarbij ook eenige van mijn uitkomsten zijn vermeld.

Na Cl

Dieterici		Smits	
Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.	Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.
0.0732	0.121	0.02842	0.121
0.154	0.131	0.03546	0.134
0.294	0.146	0.08813	0.139
0.454	0.144	0.17680	0.140
0.964	0.147	0.35587	0.141
		0.8854	0.143
		1.8228	0.147

$H_2 SO_4$

Dieterici.		Smits.	
Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.	Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.
0.0542	0.144	0.02090	0.161
0.0871	0.127	0.04963	0.165
0.1088	0.145	0 24960	0.168
0.1771	0.143	0.50418	0.173
0.224	0.156	1.41131	0.184
0.263	0.159	2.1795	0.203
0.350	0.159		
0.436	0.167		
0.892	0.177		

RIETSUIKER.

Dieterici.		Smits	
Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.	Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.
0.116	0.067	0.02602	0.084
0.255	0.078	0.17225	0.086
0.506	0.080	0.45413	0.087
0.991	0.088	1.0811	0.090

Uit deze tabellen volgt, dat de resultaten van Dieterici en van mij van Na Cl en rietsuiker vrij goed overeenstemmen.

Hetzelfde zou ook gezegd kunnen worden voor $H_2 SO_4$, als Dieterici niet bij de concentratie 0,0871 een lagere waarde voor p_m gevonden had, dan voor de concentratie 0,0542. Hij zegt hierover het volgende:

„Die Lösungen der Schwefelsäure zeigen eine deutliche Abnahme der molecularen Dampfspannungsverminderung mit der Verdünnung in dem Concentrationsinterval 1 bis 0.1 gr. mol.; unterhalb dieser Verdünnung scheint wieder eine Zunahme einzutreten; indessen lässt sie sich aus den Dampfspannungsbeobachtungen allein nicht sicher constatiren und ich wurde die Zahlen überhaupt nicht mitgetheilt haben, wenn nicht die Gefrierpunktsbeobachtungen von Loomis [1]) und Ponsot [2]) auch eine Zunahme der molecularen Gefrierpunktsverminderungen bei grösserer Verdünnung als 0.1 gr. mol. ergeben."

Bij herhaling van zijn proeven, die straks besproken zullen worden, vond Dieterici echter geen bepaalde toeneming van p_m bij concentraties beneden 0.1 gr. mol., doch schommelende waarden, zoodat wij kunnen zeggen, dat ook voor $H_2 SO_4$ qualitatieve overeenstemming bestaat, daar de zooeven besproken schommelingen moeten toegeschreven worden aan den invloed der waarnemingsfouten.

Abegg [3]) heeft de waarnemingen van Dieterici aan een kritiek onderworpen, door diens resultaten quantitatief met die door de bepaling der vriespuntsverlaging verkregen, te vergelijken.

Abegg kwam daarbij tot het resultaat, dat bij Dieterici een fout in de methode van waarneming moest schuilen, hetgeen Dieterici [4])

[1]) Loomis, Wied. Ann. 51, pag. 500—524, 1894; 57, pag. 465—529, 1896; 60, pag. 528—547, 1897.

[2]) Ponsot, Recherches sur les congelations, Gauthier et Villars, Paris, 1896.

[3]) R. Abegg, Wied. Ann. 64, pag. 500—505, 1898.

[4]) Dieterici, Ann. der Phys. und Chemie, 27, 4, 1898.

aanleiding gaf zijn proefnemingen nog eens te herhalen, gebruik makende nu van een aneroide, die niet zooals vroeger alléén naar ééne zijde, doch naar beide zijden een uitslag geven kon. Omdat temp. veranderingen grooten invloed op den nulstand van de aneroide uitoefenden, werd zij in een waterbad geplaatst. Na van deze aneroide de constante te hebben bepaald, herhaalde hij zijne waarnemingen en kreeg daarbij de volgende resultaten.

Om een vergelijk gemakkelijk te maken, zal ik eenige van mijn resultaten er weer bij opnemen.

Na Cl

DIETERICI.		SMITS.	
Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg	Concentratie in gr. mol. per 1000 gr H_2O	p_m in m.m. Hg.
0.0690	0.152	0.02842	0.121
0.0976	0.156	0.03546	0.134
0.1500	0.150	0.08813	0.139
0.2176	0.148	0.17680	0.140
0.2996	0.1505	0.35587	0.141
0.4900	0.1515	0.88510	0.143
0.9788	0.1515	1.8228	0.147

H_2SO_4

DIETERICI.		SMITS.	
Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.	Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.
0.0624	0.168	0.02090	0.161
0.1106	0 180	0.04968	0.165
0 1472	0.167	0.24960	0.168
0.2323	0.168	0.50418	0.173
0.4483	0.171	1.11431	0.184
0.9505	0.177		

RIETSUIKER.

Dieterici.		Smits.	
Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.	Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	p_m in m.m. Hg.
0.1506	0.084	0.02602	0.086
0.2653	0.084	0.17225	0.086
0.4993	0.087	0.45413	0.087
1.0122	0.0905	1.0811	0.090

Het is eigenaardig, dat, terwijl vroeger de overeenstemming der resultaten van Dieterici en mij voor Na Cl-oplossingen het grootst was, zij nu het kleinst is voor deze oplossingen, terwijl bij oplossingen van rietsuiker gezegd kan worden, dat de overeenstemming volkomen is.

Afgezien van de schommeling bij de twee kleinste concentraties is ook de overeenstemming bij de H_2SO_4-oplossingen, zeer goed. Het is zeer moeilijk een verklaring voor dit feit te vinden, daar een fout in de constanten van onze toestellen dit verschil niet kan opleveren.

Dieterici brengt de oplossingen en het water in kleine platina fleschjes 3 cm. hoog en met een diameter van 1,2 cm., die zoodanig aan den toestel zijn verbonden (gekit), dat zij geen schudden toelaten, terwijl ik de oplossingen en het water breng in glazen bolletjes, die door middel ven kwikafsluitingen met den toestel zijn verbonden om in staat te zijn goed te kunnen schudden. Dit laatste acht ik van groot belang, zoowel bij het luchtvrij maken van oplossing en water als bij de proefneming.

Om temp.verschillen te voorkomen meen ik dat schudden bepaald noodzakelijk is, terwijl Dieterici juist door schudden temp.verschil vreest in de hand te werken. Als ik echter na voorzichtig schudden 10 minuten wacht en dan den manometer aflees, krijg ik bij herhaling der proef steeds dezelfde resultaten.

Verder bevinden zich bij de proefnemingen van Dieterici de platinabuizen, die naar de fleschjes leiden en aan glazen buizen zijn gekit, niet geheel in het ijsbad, hetgeen aanleiding kan geven tot kleine temp.verschillen, vooral, daar deze kleine platina fleschjes een kleine warmtecapaciteit bezitten.

Dieterici, die zelf bovenstaande opmerking maakt, meent dan ook, dat een temp.verschil van 0,0025° kan voorkomen, niettegenstaande

hij zijn ijsbad goed tegen warmteopneming beschut. Daar een temp.-verschil van 0,0025° met een spanningsverschil van 0,001 mm. Hg overeenkomt, neemt Dieterici als grens van zijn nauwkeurigheid aan 0.001 mm. Hg. Hij zegt dan ook duidelijk, dat hij slechts qualitatieve gevolgtrekkingen maakt. Ik ben echter overtuigd, dat het verschil in temperatuur bij mijne bolletjes van 100 ccm. inhoud kleiner is, dan 0,0025°, hetgeen ook reeds hieruit volgt, dat, wanneer ik den manometer aflas, terwijl ik water met water vergeleek, de manometer steeds op 0,1 mm. nauwkeurig hetzelfde standsverschil aangaf, als wanneer de gemeenschap tusschen beide helften van den manometer bestond en de bolletjes waren afgesloten. Daar 0,1 mm. uitwijking van den manometer overeenkomt met ± 0,00025 mm. Hg, moet het temp.verschil van beide bolletjes uiterst gering zijn.

Prof Jahn te Berlijn stelde mij eenigen tijd geleden per brief de vraag of ik wel zeker was, dat mijne oplossingen volkomen luchtvrij waren geweest en of ik eenige proeven nog eens wilde herhalen, nadat ik de oplossingen eerst in het luchtledig tot op de helft van het oorspronkelijk volumen had ingedampt.

Allereerst trachtte ik aan den wensch van Prof. Jahn op de volgende wijze te voldoen.

De bolletjes met water en oplossing werden achtereenvolgens door sluiting van een kraan van den toestel afgesloten en door een waterstraal-luchtpomp ledig gepompt, terwijl zij zacht werden verhit. Hierbij werd de buis, die het bolletje met den toestel verbindt, door gecondenseerden waterdamp bevochtigd. Door de temp.-verhooging smolt het vet, waarmede de kraan (waardoor de gemeenschap van het bolletje met den toestel werd verbroken of tot stand gebracht) was ingewreven en verspreidde zich over den binnenwand van de buis, en dit is de reden, waarom ik deze wijze van uitkoken niet kon toepassen, daar een waterlaagje op een vet gedeelte van de buis zóó'n kleine dampspanning schijnt te bezitten, dat het water, terwijl het bolletje tot 0° was afgekoeld en de kamertemp. ± 20° was, toch niet in het bolletje overdestilleerde. Ik moest dus een andere methode toepassen, waarbij temp.-verhooging uitgesloten blijft. De meest praktische methode bleek deze te zijn.

Nadat de grootste hoeveelheid lucht uit de bolletjes met water en oplossing door de waterstraal-luchtpomp bij de gewone temperatuur was weggepompt, werd de nog aanwezige lucht verwijderd door de gemeenschap van deze bolletjes met den toestel tot stand te brengen, nadat de droogbollen waren afgesloten. De gemeenschap tusschen

de bolletjes en den toestel werd na eenige oogenblikken weer verbroken en nadat de waterdamp door de droogbollen was opgenomen, werd de toestel door een automatische kwikluchtpomp luchtledig gepompt Deze manipulatie werd zoolang herhaald, totdat de bolletjes luchtledig waren.

Om nu aan den wensch van Prof. JAHN tegemoet te komen, bracht ik de bolletjes met water en oplossing achtereenvolgens met een der droogbollen (met H_2SO_4 gevuld) in verbinding. Bij een hoogen graad van luchtverdunning neemt H_2SO_4 zeer snel waterdamp op en daar het water en de oplossing de kamertemperatuur ± 20° bezaten en de bolletjes voortdurend sterk werden geschud, had er een snelle verdamping plaats, tengevolge waarvan het water of de oplossing sterk afkoelde. Om bevriezing te voorkomen, werd het bolletje met de hand van tijd tot tijd verwarmd. De bol met zwavelzuur steeg tijdens deze wateropneming sterk in temperatuur en werd ook van tijd tot tijd geschud. Na op deze wijze het water en de oplossing tot op ongeveer de helft te hebben ingedampt, werden de bolletjes weer van den toestel afgesloten. Alle oplossingen werden eerst op deze wijze behandeld, waarna de bolletjes in ijs geplaatst werden en tot de proef werd overgegaan.

De concentratie van de oplossingen werd bepaald door in een kolfje met langen hals ± 50 gr. oplossing af te wegen en daarop het water te verdampen volgens de methode, die ANDREAE [1]) heeft aangewend. Terwijl het kolfje in een waterbad werd verwarmd, liet ik een langzamen luchtstroom over de oplossing strijken. Was al het water verdampt, dan werd het kolfje in een luchtbad van 170° geplaatst, terwijl er nog steeds lucht door streek. Op deze wijze kan ook bij Na Cl-oplossingen het water zonder gewichtsverlies van zout volkomen verwijderd worden.

Verder dient nog vermeld te worden, dat ik voor deze proeven den toestel eenigszins had veranderd. Inplaats van twee bolletjes gebruikte ik er nu drie; één met water en de twee andere met oplossing gevuld. Eén van deze bolletjes met oplossing bleef gedurende de geheele reeks onaangeroerd en diende tot contrôle. Deze drie bolletjes werden in een koperen bak geplaatst, die omgeven was door een grooteren houten bak, zoodanig, dat er overal een ruimte van 6 cm. overbleef. Deze ruimte werd aangevuld door stukjes ijs, terwijl in den koperen bak een brij van fijn ijs en water werd gebracht. Twee over elkaar heen schuivende stukken karton met sleu-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 29, pag. 456, 1884.

ven dienden als deksel. Op deze wijze was ik volkomen zeker van een constante temperatuur, terwijl ik toch in staat was, de bolletjes goed te kunnen schudden.

Om den manometer nauwkeuriger te kunnen aflezen werd achter de beenen van den manometer een glazen in m.m. verdeelde schaal aangebracht. De aflezingsfout bedroeg minder dan 0.1 mm. dus minder dan $\frac{1}{4000}$ m.m. Hg.

Hier volgen de resultaten van het onderzoek met Na Cl oplossingen.

Na Cl

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	$p_w - p_s$ in m.m. Hg.	p_w in m.m. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
0.05185	0.00675	0.130	1.6
0.10733	0.01476	0.138	1.65
0.25770	0.03650	0.141	1.70
1.0307	0.14626	0.142	1.706
1.6078	0.23082	0.144	1.726

Uit bovenstaande tabel volgt, dat de veranderde wijze van proefneming geen invloed heeft gehad op het verloop der moleculaire dampspanningsvermindering. De verschillen der absolute waarden zijn toe te schrijven aan het gebruik van een nieuwen manometer, waarvan weer opnieuw de gevoeligheid moest worden bepaald.

Wat nu de resultaten betreft langs anderen weg verkregen, dient te worden vermeld, dat LOOMIS en PONSOT gevonden hebben, dat in het algemeen de moleculaire vriespuntsverlaging van grootere concentratie tot de concentratie 0.1 gr. mol., zoowel bij electrolyten als bij niet electrolyten, met de verdunning *afneemt*, terwijl beneden deze concentraties bij electrolyten door beide waarnemers een toeneming der moleculaire vriespuntsverlaging werd waargenomen bij toeneming der verdunning. LOOMIS zegt, dat het hem zeer verwondert, dat ook door andere waarnemers dit minimum niet is ontdekt, terwijl dat bij binaire chloriden zoo sterk is uitgesproken, dat men het gemakkelijk met een gewonen in $^1/_{10}$° verdeelden thermometer en een bekerglas kan aantoonen.

R. ABEGG, die in de kritiek over de onderzoekingen van LOOMIS, dezen op eenige onnauwkeurigheden opmerkzaam maakt, trekt de resultaten van LOOMIS in twijfel en evenzoo die van PONSOT.

Abegg vindt bij kaliumchloride tusschen de concentraties 0.009 gr. mol. en 0.4007 gr. mol. per 1000 gr. water een met de verdunning toenemende moleculaire vriespuntsverlaging. Een minimum heeft hij niet waargenomen.

Ook Raoult [1]) vond geen minimum, doch tot 0.1 gr. mol. tot op 1 pCt. constante waarden voor de moleculaire vriespuntsverlaging.

Het is echter nog de vraag, dunkt mij, of op 't oogenblik reeds bij de methode van de vriespuntsverlaging de hoogste graad van nauwkeurigheid is bereikt.

Het is zeer wel mogelijk, dat de lucht, die in het water en de oplossingen is opgelost, de resultaten, verkregen bij de bepaling der vriespuntsverlaging, foutief maken.

Hangt b.v. de hoeveelheid lucht in een oplossing af van de hoeveelheid zout daarin aanwezig, dan is de fout, die men maakt geen constante en kan zelfs het verloop der mol. vriespuntsverlaging geheel foutief maken.

Raoult heeft getracht de fout door oplossing van lucht in water en oplossing tot een minimum te reduceeren door water en oplossing, vooraf bij de kamertemperatuur, met lucht te verzadigen. Raoult zegt verder, dat verdunde oplossingen evenveel lucht absorbeeren als zuiver water. Prof. Jahn echter deelde mij onlangs per brief mede, dat de absorptie-coëfficient van lucht voor verdunde oplossingen afhankelijk is van de concentratie en met de verdunning toeneemt.

Het is daarom voor de vriespuntsbepaling van het grootste gewicht nauwkeurig den invloed van de concentratie op de absorptie-coëfficient voor lucht na te gaan. Zoolang deze invloed nog niet met voldoende zekerheid bekend is, zijn dunkt mij, de bepalingen van Raoult met hoe groote nauwkeurigheid ook verricht, niet volkomen vertrouwbaar.

In verband met het voorgaande meen ik, dat Abegg [2]), die naar aanleiding van de afwijkingen tusschen de resultaten door middel van de vriespuntsverlaging en dampspanningsvermindering verkregen, tot de conclusie kwam, dat er een fout in de methode der bepaling der dampspanningsvermindering van Dieterici moest schuilen, te veel waarde aan zijne bepalingen heeft gehecht.

In de eerste plaats is de invloed van de concentratie op de luchtabsorptie, zooals ik reeds zeide, nog niet volkomen uitgemaakt en ten tweede is, al is bovenstaande invloed volkomen bekend, een quantitatieve vergelijking tusschen de resultaten uit de bepaling der

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. Chemie: 27. pg. 617. 1898.

[2]) Wied. Ann. 64, pag. 487, 1898.

dampspanningsvermindering en vriespuntsverlaging nog niet boven alle bedenking verheven, zoolang de oplossingen en het water bij beide methoden niet in volkomen dezelfde omstandigheden verkeeren. Een vergelijking zou dán zonder bezwaar gemaakt kunnen worden, wanneer de vriespuntsverlaging werd bepaald van geheel luchtvrije oplossingen.

Het speet mij, dat DIETERICI, die mijne onderzoekingen kende, niet heeft vermeld, dat ik in 1896 resultaten publiceerde geheel in overeenstemming met die, welke hij in 1897 met zijne aneroïde vond en bekend maakte.

Het was mijn voornemen nog andere stoffen dan Na Cl op de wijze door Prof. JAHN gewenscht, te onderzoeken, maar door een ongelukkig toeval geraakte mijn manometer, terwijl ik bezig was met proeven over K Cl in disorde, zoodat ik dit onderzoek moet uitstellen.

Aan het einde dezer verhandeling zij het mij vergund Prof. H. C. DIBBITS hartelijk dank te zeggen voor de groote welwillendheid, waarmede hij de toestellen, die ik bij mijn onderzoek noodig had, ter mijner beschikking heeft gesteld.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt eene mededeeling aan van den Heer K. BES: „*Over de vorming der Eindvergelijking.*"

De methode van eliminatie door middel van de functie van BEZOUT, zooals die door mij is voorgedragen in mijn opstel „Théorie Générale de l'Elimination" (Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (Eerste Sectie), Deel VI, N° 7), geeft het middel aan de hand tot vorming der eindvergelijking, als men tusschen $n-1$ homogene vergelijkingen van willekeurige graden met n veranderlijken $n-2$ dier veranderlijken elimineert.

Het is mijn plan dit onderwerp eerlang uitvoeriger te behandelen, maar in afwachting daarvan, dat het mij gegeven zal zijn daarvoor den zoo noodigen tijd te vinden, achtte ik het mijn plicht uwe vergadering met het verkregen resultaat in kennis te moeten stellen.

Ten einde dit te doen wordt het bijzondere geval genomen van twee homogene vergelijkingen van de graden l en m met drie veranderlijken, n.l.

$$\left.\begin{aligned}\varphi(x,y,z) \equiv a_1 x^l + a_2 x^{l-1} y + a_3 x^{l-1} z + a_4 x^{l-2} y^2 + a_5 x^{l-2} y z + \\ + a_6 x^{l-2} z^2 + a_7 x^{l-3} y^3 + \ldots\ldots + a_{\frac{(l+1)(l+2)}{2}} z^l = 0, \\ \psi(x,y,z) \equiv b_1 x^m + b_2 x^{m-1} y + b_3 x^{m-1} z + b_4 x^{m-2} y^2 + b_5 x^{m-2} yz + \\ + b_6 x^{m-2} z^2 + b_7 x^{m-3} y^3 + \ldots\ldots + b_{\frac{(m+1)(m+2)}{2}} z^m = 0,\end{aligned}\right\} (1).$$

Zooals bekend is, is de eindvergelijking in dit geval van den graad $l\,m$.

Stelt men nu eene homogene functie F op van den graad $l\,m$, als volgt:

$$F \equiv \Phi\,\varphi + \Psi\,\psi \ldots\ldots\ldots (2),$$

waarin dus Φ en Ψ achtereenvolgens homogene functiën zijn van de graden $l\,m - l$ en $l\,m - m$ met voorloopig onbepaalde coëfficienten s, dan zal de vergelijking

$$F = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

de bedoelde eindvergelijking voorstellen, als men daarin de coëfficienten s zoo weet te bepalen, dat alle termen, die een der drie veranderlijken bevatten, uit de vergelijking wegvallen.

Zooals in de bovengenoemde Verhandeling is aangetoond, kan de functie F op twee wijzen ontwikkeld worden:

1. naar de opvolgende argumenten eener homogene functie;
2. naar de onbepaalde coëfficienten s_1, s_2, s_3, enz.

Zij geeft dan aanleiding tot vorming van een assemblant, bestaande uit

$$v = \frac{(lm+1)(lm+2)}{2} \text{ rijen en } v_1 = \alpha_1 + \alpha_2 \text{ kolommen,}$$

waarbij men heeft

$$\alpha_1 = \frac{(lm-l+1)(lm-l+2)}{2} \text{ en } \alpha_2 = \frac{(lm-m+1)(lm-m+2)}{2}.$$

De kolommen van dezen assemblant zijn in het algemeen niet onafhankelijk van elkaar, maar verbonden door

$$v_2 = \frac{(lm-l-m+1)(lm-l-m+2)}{2}$$

lineaire betrekkingen, welke onafhankelijk zijn van elkaar.

Het blijkt nu, dat tusschen de getallen v, v_1 en v_2 de betrekking bestaat

$$v - v_1 + v_2 = l m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

zooals door substitutie der waarden gemakkelijk wordt aangetoond.

Ter bepaling der v_1 onbepaalde coëfficienten s gaat men nu als volgt te werk. Men stelt in de functie F de coëfficienten gelijk nul van alle termen, die eenzelfde veranderlijke bevatten. Dit geeft $\frac{l m (l m + 1)}{2}$ lineaire homogene vergelijkingen tusschen de coëfficienten s, die, zooals boven reeds gezegd is, bovendien door v_2 lineaire betrekkingen van afhankelijkheid verbonden zijn.

Het verschil tusschen het aantal onbepaalde coëfficienten en dat der onderling onafhankelijke lineaire homogene vergelijkingen, die er tusschen bestaan, is dus:

$$v_1 - v_2 - \frac{l m (l m + 1)}{2} = v - l m - \frac{l m (l m + 1)}{2} =$$

$$= \frac{(l m + 1)(l m + 2)}{2} - \frac{l m (l m + 3)}{2} = 1,$$

waaruit blijkt, dat de v_1 onbepaalde coëfficienten s uit de bedoelde lineaire homogene vergelijkingen ondubbelzinnig kunnen worden bepaald.

Door substitutie der gevonden waarden in de vergelijking $F = 0$ wordt alsnu de gevraagde eindvergelijking verkregen.

In de toepassing is de geschetste methode betrekkelijk eenvoudig.

Als voorbeeld wordt nu genomen het stelsel van twee homogene vergelijkingen van den tweeden graad met drie veranderlijken:

$$\left.\begin{array}{l} a_1 x^2 + a_2 x y + a_3 x z + a_4 y^2 + a_5 y z + a_6 z^2 = 0, \\ b_1 x^2 + b_2 x y + b_3 x z + b_4 y^2 + b_5 y z + b_6 z^2 = 0, \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (5).$$

De functie F wordt nu voorgesteld door:

$$F \equiv (s_1 x^2 + s_2 x y + s_3 x z + s_4 y^2 + s_5 y z + s_6 z^2)$$
$$(a_1 x^2 + a_2 x y + a_3 x z + a_4 y^2 + a_5 yz + a_6 z^2)$$
$$+ (s_7 x^2 + s_8 x y + s_9 x z + s_{10} y^2 + s_{11} y z + s_{12} z^2)$$
$$(b_1 x^2 + b_2 x y + b_3 x z + b_4 y^2 + b_5 yz + b_6 z^2).$$

Hieruit vloeit de volgende assemblant voort:

	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}	s_{12}
x^4	a_1						b_1					
x^3y	a_2	a_1					b_2	b_1				
x^3z	a_3		a_1				b_3		b_1			
x^2y^2	a_4	a_2		a_1			b_4	b_2		b_1		
x^2yz	a_5	a_3	a_2		a_1		b_5	b_3	b_2		b_1	
x^2z^2	a_6		a_3			a_1	b_6		b_3			b_1
xy^3		a_4		a_2				b_4		b_2		
xy^2z		a_5	a_4	a_3	a_2			b_5	b_4	b_3	b_2	
xyz^2		a_6	a_5		a_3	a_2		b_6	b_5		b_3	b_2
xz^3			a_6			a_3			b_6			b_3
y^4				a_4						b_4		
y^3z				a_5	a_4					b_5	b_4	
y^2z^2				a_6	a_5	a_4				b_6	b_5	b_4
yz^3					a_6	a_5					b_6	b_5
z^4						a_6						b_6

. (6) ,

waarbij als supplementaire assemblant behoort:

	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}	s_{12}
t_1	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	$-a_1$	$-a_2$	$-a_3$	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$

. . (7).

Laat men nu uit den assemblant (6) een der kolommen weg, dan zijn de determinanten bevat in de overblijvende kolommen (zie Hoofdstuk I der bovengenoemde Verhandeling) alle deelbaar door den supplementairen determinant uit den assemblant (7).

Uit den alsdan verkregen assemblant volgen onmiddellijk de coëfficienten der eindvergelijking.

Zoo vindt men voor de eindvergelijking tusschen y en z:

$$p_{12,13,14,15}\, y^4 + p_{11,13,14,15}\, y^3 z + p_{11,12,14,15}\, y^2 z^2 + p_{11,12,13,15}\, y z^3 + \\ + p_{11,12,13,14}\, z^4 = 0 \quad . \; . \; . \quad (8),$$

voor die tusschen x en z:

$$p_{3,6,10,15}\, x^4 + p_{1,6,10,15}\, x^3 z + p_{1,3,10,15}\, x^2 z^2 + p_{1,3,6,15}\, x z^3 + \\ + p_{1,3,6,10}\, z^4 = 0 \quad . \; . \quad (9),$$

voor die tusschen x en y:

$$p_{2,4,7,11}\, x^4 + p_{1,4,7,11}\, x^3 y + p_{1,2,7,11}\, x^2 y^2 + p_{1,2,4,11}\, x y^3 + p_{1,2,4,7}\, y^4 = 0 \;. (10),$$

waarin de coëfficienten determinanten voorstellen bevat in assemblant (6), nadat daaruit een der kolommen is weggenomen, en waarbij de indices aanwijzen, welke rijen uit den assemblant moeten worden weggelaten om den door het symbool voorgestelden determinant te verkrijgen.

Alle coëfficienten van de vergelijkingen (8), (9) en (10) zijn nu nog deelbaar door eenzelfden factor van den eersten graad, en wel door b_6, als men uit den assemblant (6) de zesde kolom heeft weggenomen, in het algemeen door den supplementairen determinant uit den assemblant (7).

Natuurkunde. — De Heer ZAAIJER biedt een mededeeling aan van den Heer W. EINTHOVEN: *Bijdrage tot de theorie van* LIPPMANN's *Capillair-electrometer.*

In een opstel over den capillair-electrometer en de actiestroomen der spier beweert HERMANN [1]), dat de resultaten, welke BURCH [2]) en ik [3]) verkregen hebben bij het onderzoek van de beweging van het kwik in den capillair-electrometer onmiddellijk uit zijne theorie zouden volgen, en daar BURCH en ik onze uitkomsten empirisch zouden hebben verkregen, zouden zij als een „fraaie bevestiging" zijner

---

[1]) PFLÜGER's Arch. f. d. ges. Physiol. 1896, Bd. 63, S. 440.

[2]) Philosoph. Transact. of the Royal Soc. London, 1892, Vol. 183, p. 81.

[3]) PFLÜGER's Arch. f. d. ges. Physiol. 1894, Bd. 56, S. 528 und 1895, Bd. 60, S. 91.

theorie moeten worden beschouwd. BURCH [1]) heeft hierop reeds geantwoord.

In mijn antwoord aan HERMANN zal ik trachten met behulp van eenige nieuwe proefnemingen onze kennis van de wetten, die de beweging van het kwik in den capillair-electrometer beheerschen, een stap verder te brengen.

Bij een vroegere gelegenheid stelde ik de vergelijking op:

$$\frac{dy}{dT} = C\,(y^*-y) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin C een constante voorstelt, y de afwijking, die de meniscus van den 0-stand vertoont op den tijd T en y^* de afwijking, die de meniscus zou vertoonen, wanneer het potentiaalverschil, dat op den tijd T tusschen de polen van den capillair-electrometer heerscht, een blijvend potentiaal verschil was.

Om voor alle capillair-electrometers vergelijkbare waarden van de constante te verkrijgen, zullen wij in dit opstel den tijd T steeds uitdrukken in geheele seconden [2]), terwijl y en y^* in willekeurige, mits onderling gelijke eenheden mogen worden opgegeven. De waarde van C verandert blijkbaar niet door wijziging van de eenheid, waarin men gezamenlijk y en y^* uitdrukt.

De constante C is, zooals ik vroeger reeds aangaf, bepaald door de eigenschappen van het instrument, in 't bijzonder de mechanische wrijving in de haarbuis en den geleidingsweerstand in de keten, w, doch de juiste betrekking, die tusschen w en C bestaat, had ik tot nog toe niet vermeld; zij zal in de volgende regels nader worden ter sprake gebracht.

HERMANN meent, dat de boven bedoelde betrekking zeer eenvoudig is en wel, dat C omgekeerd evenredig is aan w. De vergelijking, waartoe zijn theorie hem voert, biedt dit verschil aan met formule (1), dat hij in plaats van C schrijft $\frac{h}{w}$, waarin h een constante voorstelt, die aan het instrument eigen is.

---

1) Proceedings of the Royal Soc. London, 1896, Vol. 60, p. 329.

2) Bij vroegere berekeningen van de constante werd de tijd uitgedrukt in twintigste tot vijftigste deelen eener seconde al naar de bewegingssnelheid der photographische plaat, waarop de normaalkrommen werden geregistreerd, 20 tot 50 mm in de seconde bedroeg.

Volgens HERMANN zou dus de formule (1) moeten luiden: [1])

$$\frac{dy}{dT} = \frac{h}{w} (y^* - y)$$

Deze formule komt in zooverre met de feiten overeen, dat inderdaad de *toeneming* van den geleidingsweerstand evenredig is aan de *toeneming* van $\frac{1}{C}$, zooals in een vroeger opstel reeds door mij werd medegedeeld en ook op de volgende bladzijden nog ter sprake zal worden gebracht. Dit wordt veroorzaakt door het feit, dat de mechanische wrijving in de haarbuis een volmaakt overeenkomstigen invloed op de kwikbeweging uitoefent als de geleidingsweerstand in de keten. Verkeerdelijk komt HERMANN echter tot het besluit, dat de constante evenredig zou zijn aan $\frac{1}{w}$ zelf, terwijl men uit de feiten alléén mag afleiden, dat zij evenredig is aan $\frac{1}{a + bw}$. Met andere woorden verkeerdelijk neemt HERMANN aan, dat de term $a = 0$ is.

De fout zijner formule moet geweten worden aan het verkeerde begrip over de werking van den capillair-electrometer. Hij verwaarloost geheel den invloed, dien de mechanische wrijving in de haarbuis op de meniscusbeweging uitoefent, terwijl juist die mechanische wrijving bij de meeste capillair-electrometers de hoofdrol speelt. Dit kan uit het volgende nader blijken.

Met capillair G 103 werd door het plotseling aanbrengen van een gelijk blijvend potentiaalverschil een normaalkromme geschreven, zonder dat er een afzonderlijke weerstand in de keten was gevoegd. Deze kromme werd uitgemeten en volgens formule (1) werd de waarde der constante bepaald, die wij C_x zullen noemen [2]). Vervolgens werd met hetzelfde instrument een normaalkromme geschreven, nadat er een weerstand ten bedrage van 0,1 Megohm in de geleiding was gebracht, en op nieuw werd de waarde der constante bepaald, die thans C_1 mag worden genoemd.

---

[1]) De formule van HERMANN luidt letterlijk

$$\frac{\delta y}{\delta t} = \frac{h}{w} (k E - y);$$

de uitdrukking kE is hier identisch met y^* van formule (1).

[2]) De wijze waarop de constante C uit een normaalkromme berekend wordt, is vroeger reeds beschreven, zie PFLÜGER's Arch. l. c.

$\frac{1}{C_\alpha}$ bedroeg 0.0815

$\frac{1}{C_1}$ „ 0.107

Volgens de theorie van HERMANN zou men uit de bovenstaande gegevens den inwendigen weerstand van den capillair-electrometer kunnen berekenen.

Noem den inwendigen weerstand in den capillair-electrometer w_i, den opzettelijk in de geleiding gebrachten weerstand w_u, dan is

$$w = w_i + w_u,$$

$$C_\alpha = \frac{h}{w_i}, \quad \text{en} \quad C_1 = \frac{h}{w_i + w_u}$$

hieruit laat zich w_i afleiden, en wel zou

$$w_i \text{ (Hermann)} = \frac{w_u}{C_\alpha \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_\alpha}\right)} \text{ moeten zijn.}$$

Voegt men voor C_α, C_1 en w_u de waarden in, dan verkrijgt men

$$w_i = 0{,}320 \text{ Megohm.}$$

Nu is w_i ook te berekenen uit de afmetingen van het capillair, waarbij hoofdzakelijk de afmetingen van den zwavelzuurdraad in aanmerking komen. De weerstandsberekening uit de afmetingen had tot resultaat $w_i = 0{,}029$ Megohm, d. i. dus ruim 11 maal minder dan het bedrag, dat door HERMANN's theorie zou worden vereischt.

Hieronder volgt een lijst van overeenkomstige berekeningen bij vier capillair-electrometers.

TABEL I.

Nummer van het capillair.	w_i berekend naar den grondslag van HERMANN's theorie.	w_i berekend uit de afmetingen van het capillair.
G. 103	0,320 Megohm	0,029 Megohm
B. 101	1,545 „	0,124 „
B. 102	1,411 „	0,101 „
B. 103	0,665 „	0,026 „

Wij zien, dat men met HERMANN's theorie tot grondslag veel te groote waarden verkrijgt voor w_i, bij bovengenoemde vier capillair-electrometers 11 tot ruim 25 maal grooter dan uit de afmetingen der instrumenten kan worden berekend. [1])

Voor de lengte van den zwavelzuurdraad werd bij de berekening een maat genomen, die bij het registreeren der krommen nooit werd overschreden, zoodat de bedragen van de laatste kolom onzer tabel maximumwaarden voorstellen. Aan den zin van de boven beschreven uitkomsten kan moeilijk worden getwijfeld en deze zijn stellig voldoende, om de theorie van HERMANN te doen vallen.

Dat de door HERMANN verwaarloosde mechanische wrijving bij de meeste capillair-electrometers een hoofdrol speelt, kan ook nog blijken uit een reeks proefnemingen van geheel anderen aard, waarbij de mechanische wrijving in de haarbuis direct werd gemeten.

Een capillaire buis wordt, nadat zij tot het registreeren van normaalkrommen dienst heeft gedaan, boven een met kwik gevuld glazen bakje geplaatst, en wel zóó, dat het uiteinde der haarbuis onder het kwik in het bakje wordt gedompeld.

Gedurende een kort oogenblik wordt de lucht sterk samengeperst boven het kwik in de buis, zoodat dit in het bakje uitstroomt, terwijl men onmiddellijk daarop de buitenlucht weer laat toetreden. Is er eenmaal een directe kwikverbinding tot stand gekomen tusschen het lumen der haarbuis en het bakje, dan blijft het kwik doorstroomen.

Het debiet der doorstrooming in een gegeven tijd is volgens de wet van POISEUILLE evenredig aan de drukking, hier het niveau-verschil van het kwik in de buis en het kwik in den bak.

Men laat het doorstroomen eenige uren duren en weegt het bakje vóór en na de proef. Uit het verschil in gewicht, q gram, den duur der doorstrooming, T seconden, het gemiddelde niveau-verschil, D centimeters, laat zich berekenen, hoeveel gram kwik G onder 1 cM. druk per seconde door de capillaire buis wordt gedreven.

$$G = \frac{q}{TD} .$$

Is de straal der capillaire buis aan de punt $= r$ cM., dan is de gemiddelde stroomsnelheid in een doorsnede nabij het einde

---

[1]) Terwijl wij ons in deze mededeeling met de korte vermelding der resultaten tevreden stellen, zullen bijzonderheden van de bovengenoemde en verder nog te noemen metingen en berekeningen elders worden gepubliceerd.

$$v_o = \frac{G}{r^2 \pi s}$$

centimeter per seconde onder 1 cM. kwikdruk; s stelt hierin het soortgelijk gewicht van het kwik voor, terwijl de snelheid v_o geheel alleen van de mechanische wrijving in de haarbuis afhangt.

Veronderstel, dat bij een capillair-electrometer de electrische geleidingsweerstand in de keten tot 0 gereduceerd is, dan moet in onze formule (1) de constante C alleen door de mechanische wrijving in de haarbuis worden bepaald. [1]) Wij noemen de constante bij die veronderstelling daarom liever k. Voor een bepaalde waarde van $y^* - y = u$ kan de formule dan geschreven [2]) worden in den vorm

$$\frac{du}{dT} = k\,u\,.$$

En wanneer onder u verstaan wordt de verplaatsing van den kwikmeniscus voor 1 cM. variatie in kwikdruk, is

$$\frac{du}{dT} = v_o\ ,$$

dus ook

$$v_o = ku. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

De constante k wordt, zooals uit bovenstaande formule (2) blijkt, geheel alleen bepaald door de grootte der meniscus-verplaatsing voor een bepaalde drukvariatie en de mechanische wrijving in de haarbuis; k kan uit u en v worden berekend. [3])

Bovendien kan k op geheel andere wijze worden berekend, en wel uit 1e de constanten van normaalkrommen, die geschreven zijn zon-

---

[1]) Zie hierover een vroeger opstel l. c.

[2]) Wij herinneren hier aan de beteekenis van y en y^* als afwijkingen van den 0-stand van den meniscus. In formule (1) noemden wij als oorzaak voor die afwijkingen het wisselende potentiaalverschil tusschen de polen van den capillair-electrometer bij constante drukking in de haarbuis. De formule blijft echter onveranderd, wanneer de afwijkingen van den meniscus door een drukvariatie in de haarbuis veroorzaakt worden, terwijl het potentiaalverschil constant blijft.

[3]) Bij de berekening van k is het verschil verwaarloosd tusschen de wrijving van zwavelzuur en die van kwik in het ondereinde der haarbuis. Er is aangenomen, dat de wrijving in den capillair-electrometer even groot is als in de geheel met kwik gevulde buis. De fout, die hierdoor ontstaat is gering en bedraagt eenige weinige procenten van het eindbedrag, zie hierover de uitvoeriger publicatie.

der en met opzettelijk in de geleiding gebrachten weerstand; 2e den inwendigen weerstand van den capillair electrometer zelven. Want k stelt de constante voor eener normaalkromme, die geschreven zou zijn door een capillair-electrometer, waarin men den inwendigen weerstand had kunnen opheffen.

De dubbele berekening van k is voor twee capillair-electrometers uitgevoerd, en de resultaten zijn in de onderstaande tabel II vereenigd.

TABEL II.

Nummer van den capilair-electrometer.	$k=\frac{1}{a}=\frac{1}{\frac{1}{C_s}-p\cdot\frac{w_i}{0{,}1}}$ berekend uit de normaalkrommen en den inwendigen weerstand van den capillair-electrometer.	$k=\frac{v}{u}$ berekend uit de wrijving in de haarbuis en de grootte der meniscusverplaatsing voor een gegeven drukvariatie.
B. 102	4,59	4,95
B. 103	2,92	2,78

De overeenstemming tusschen de waarden van k in de beide kolommen, die op zoo verschillende wijzen zijn verkregen en die elk afzonderlijke reeksen van metingen hebben vereischt, mag zeer voldoende worden genoemd.

Volgens de theorie van HERMANN zou $C=\frac{h}{w}$, dus $k=\infty$ moeten zijn.

Beschouwen wij thans de formule (1),

$$\frac{dy}{dT}=C\,(y^{*}-y)$$

nader en vragen wij ons af, op welke wijze de geleidingsweerstand in de keten invloed uitoefent op het bedrag van C. Reeds bij een vroegere gelegenheid [1]) werden van capillair G 103 normaalkrommen onderzocht, die geschreven waren bij aanwezigheid van verschillende, opzettelijk in de keten gebrachte geleidingsweerstanden.

---

[1]) l. c. Bd. 60.

Toen de geleidingsweerstand vergroot werd met 0,01 Megohm bedroeg de vermeerdering van $\frac{1}{C}$ 0,0025

Bij een vergrooting met 0,1 Megohm bedroeg de vermeerdering van $\frac{1}{C}$ 0,0255

Bij een vergrooting met 1 Megohm bedroeg de vermeerdering van $\frac{1}{C}$ 0,2545

Men ziet, dat de toename van het bedrag van $\frac{1}{C}$ evenredig is aan de toename van den geleidingsweerstand. En hieruit volgt onmiddellijk, dat

$$\frac{1}{C} = a + bw \ ,$$

waarin a en b constanten voorstellen, die, onafhankelijk van den inwendigen geleidingsweerstand door de eigenschappen van het instrument worden bepaald.

w stelt den geleidingsweerstand in de keten in Megohms voor.

Onze formule (1)

$$\frac{dy}{dT} = C(y^* - y)$$

wordt dus

$$\frac{dy}{dT} = \frac{1}{a + bw}(y^* - y) \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (3)$$

Voor $w = 0$, wordt $\frac{1}{a + bw} = \frac{1}{a}$, waaruit volgt, dat de constante k gelijk is aan $\frac{1}{a}$.

De constante b is het bedrag, waarmede $\frac{1}{C}$ toeneemt, wanneer de geleidingsweerstand in de keten met 1 Megohm wordt vergroot.

In de onderstaande tabel vindt men voor vier capillair-electrometers de waarden van a en b opgegeven.

Wij kunnen een beter inzicht verkrijgen in de werking van den capillair-electrometer, wanneer wij nagaan, op welke wijze en tot welk bedrag de verschillende vormen van arbeidsvermogen in elkaar moeten overgaan, telkens wanneer de meniscus een bepaalden weg aflegt. De volgende voorstelling komt ons daarbij te hulp.

TABEL III.

Nummer van het capillair.	a	b
G. 103	0,0741	0,225
B. 101	0,1599	0,1124
B. 102	0,2181	0,166
B. 103	0,3429	0,5365

Veronderstel, dat de uitgetrokken buis van den capillair-electrometer, zie fig. 1, met twee verticale buizen verbonden is, a en b, die met kwik gevuld zijn en aan haar boveneinde zijn verwijd. Met behulp der kranen α en β kan men den doorgang van a en van b naar de capillaire buis verbreken.

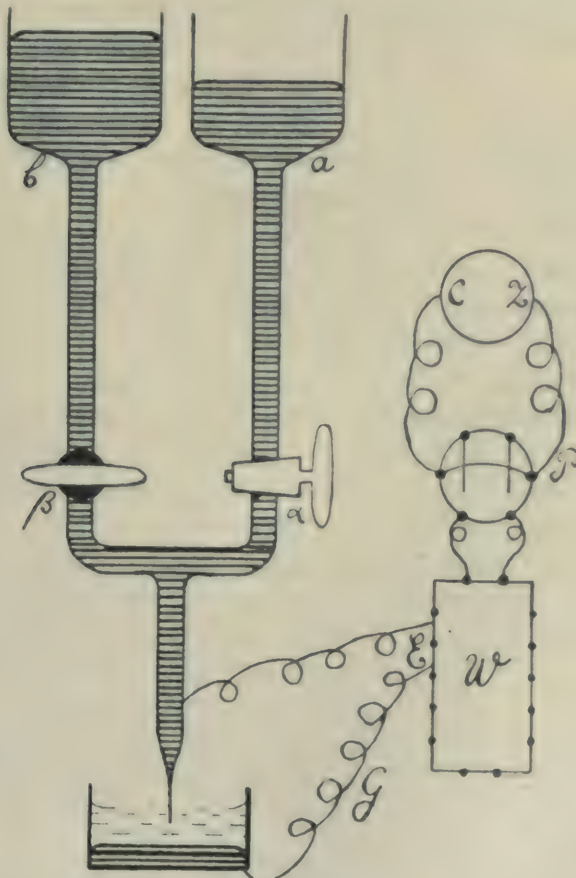


Fig. 1.

De polen van den capillair-electrometer zijn door den geleider G onderling verbonden. W is een weerstandsbank, CZ een element en P een POHL'sche wip, die voorloopig het element van den capillair-electrometer isoleert, zoodat bij E geen potentiaal verschil aanwezig is. Wij denken ons eerst kraan α geopend en β gesloten: 1e stand der kranen. De meniscus zij hierbij in evenwicht op de hoogte m_1. Plotseling wordt de stand der kranen omgekeerd: 2e stand der kranen. De meniscus zal zich verplaatsen, eerst sneller, dan langzamer en ten slotte in evenwicht komen op m_2. Worden nu plotseling de kranen weder in hun eersten stand gebracht, dan zal de meniscus zich ook weer naar zijn vroegere hoogte m_1 terug begeven.

De arbeid, die verricht is, om den meniscus heen en weer te bewegen, is gemakkelijk te berekenen. Want de eenige eindverandering, die de toestel ondergaan heeft, bestaat in den overgang van kwik uit b naar a. De hoeveelheid kwik, die overgegaan is, kan worden berekend uit de doorsnede der capillaire buis, d, den afstand $m_1 - m_2$ en het soortelijk gewicht van het kwik s. Die hoeveelheid is $M = ds(m_1 - m_2)$, waarin M in grammen,
d in kwadraatcentimeters
en m_1 en m_2 in centimeters zijn uitgedrukt. Noem het niveauverschil tusschen a en b n centimeter, dan is de arbeid $A = nM$ gramcentimeter.

De potentiëele energie van het verplaatste kwik is geheel in warmte omgezet, gedeeltelijk door tusschenkomst van electrische strooming, gedeeltelijk door mechanische wrijving.

Het verdient opmerking dat het bedrag van A niet veranderd wordt door wijzigingen in den geleidingsweerstand van de keten G. Neemt de geleidingsweerstand toe, dan zal de beweging van den meniscus worden vertraagd; de energie der mechanische wrijving wordt verminderd, terwijl die der electrische strooming juist met een zelfde bedrag vermeerderd wordt.

Wanneer de wisseling der kranen alleen van den eersten naar den tweeden stand heeft plaats gehad en de meniscus van m_1 op m_2 is gebracht, is de energie der geproduceerde warmte $= {}^1/_2\, A$; want de beweging van het kwik in de haarbuis, — d. i. de oorzaak der mechanische wrijving en der electrische strooming, — is bij den teruggang van den meniscus van m_2 naar m_1, — afgezien van de richting, — in alle phasen volkomen gelijk aan de beweging bij de oorspronkelijke verplaatsing van m_1 naar m_2.

Er moet dus bij de eerste wisseling van den stand der kranen een hoeveelheid energie ten bedrage van ${}^1/_2\, A$ niet in warmte over-

gegaan zijn, maar in den vorm van elastische spanning zijn opgehoopt in den meniscus. De meniscus geeft eerst bij den teruggang van m_2 naar m_1 zijn energie weer af.

Een analoge redeneering kan worden toegepast, wanneer men den meniscus verplaatst door plotseling een gelijkblijvend potentiaalverschil tusschen de polen van den capillair-electrometer aan te brengen, terwijl de drukking in de haarbuis onveranderd blijft.

Brengt men een potentiaalverschil E aan door sluiting van den wip, zie fig. 1, dan zal er tijdelijk een stroom ontstaan in de keten G. De arbeid zal zijn $Q = E \ \Sigma \ idT$ Joules, wanneer E, i en T als gewoonlijk resp. in Volts, Ampères en seconden zijn uitgedrukt.

$^1/_2 \ Q$ wordt hierbij omgezet in warmte, terwijl $^1/_2 \ Q$ in den meniscus evenals in een condensator wordt opgehoopt in den vorm van een electrische lading. Neemt men bij overigens onveranderde keten het aangebrachte potentiaalverschil weg, — door opening van den wip — dan keert de meniscus naar zijn oorspronkelijken stand terug en geeft daarbij zijn energie af, die weder gedeeltelijk wordt omgezet in electrische strooming. Het bedrag van $\Sigma \ idT$ moet bij dezen teruggang gelijk zijn aan $\Sigma \ idT$ bij de oorspronkelijke verplaatsing.

Dit kon experimenteel gemakkelijk worden gecontrôleerd. De proeven, die wij namen met een gevoeligen THOMSON-galvanometer met grooten weerstand, als ballistische galvanometer gebruikt, en ons welwillend door Prof. KAMERLINGH ONNES ter leen afgestaan, — bevestigden het bovenstaande volkomen.

De theoretische eischen, dat het bedrag van den stroom-integraal evenredig toeneemt met het aangebrachte potentiaalverschil en dat het niet wordt veranderd door wijzigingen in den geleidingsweerstand der keten, konden wij praktisch niet streng bewijzen, daar de schommeltijd van den galvanometer te klein was. De duur van een meniscusverplaatsing maakte bij sommige capillair-electrometers een belangrijk deel van den duur eener galvano-meterschommeling uit. [1])

Toch zijn de uitkomsten van het galvanometeronderzoek niet onbevredigend te noemen, zooals de opgaven van capillair B 102 in de onderstaande tabellen IV en V kunnen aantoonen.

---

[1]) Een wijziging in de opstelling van den galvanometer, zóó dat de schommeltijd werd verlengd, stuitte op bezwaren. De demping werd spoedig te groot.

TABEL IV.

Potentiaal-verschil.	gemiddelde uitslag bij het plotseling aanbrengen van het potent. verschil.	gemiddelde uitslag bij het plotseling opheffen van het potent. verschil.	gemiddelde uitslag berekend voor 1 millivolt. e_1.
40 millivolt.	10,5 mm.	10,6 mm.	0,264 mm.
100 "	28,5 "	28,5 "	0,284 "

TABEL V.

Afzonderlijk in de geleiding gebrachte weerstanden.	Gemiddelde uitslag van den galvanometer bij aanwending van een zelfde potent. verschil.
6000 Ohm	35,5 mm.
0,4 Megohm	34 "
1 "	31,5 "

De kolommen 2, 3 en 4 van Tabel IV geven de gemiddelde waarden, verkregen uit waarnemingen, waarbij de positieve pool aan het kwik, de negatieve aan het zwavelzuur verbonden werd en omgekeerd. De uitslagen bij deze beide verbindingswijzen kwamen in den regel, vooral bij de aanwending van groote potentiaalverschillen, niet overeen. Omtrent de laatste kolom verdient te worden opgemerkt, dat bij alle daarop onderzochte capillair-electrometers de uitslagen, berekend voor 1 millivolt, bij toenemende potentiaalverschillen eerst een weinig toenamen, daarna een maximum bereikten om vervolgens af te nemen.

Wegens den bovenvermelden betrekkelijk te korten slingertijd van den galvanometer zal de maximale waarde van e_1 voor de arbeidsberekening waarschijnlijk wel de meest juiste zijn, waarom wij daarbij dan ook alleen van het maximum gebruik zullen maken.

De waarden in kolom 2 van Tabel V zijn alleen bij een verbinding van de positieve pool aan het kwik, de negatieve aan het zwavelzuur verkregen. Zij stellen de gemiddelden voor van waarnemingen bij het plotseling aanbrengen en plotseling opheffen van een potentiaalverschil.

Voor drie capillair-electrometers heb ik den arbeid berekend, die

benoodigd was om den meniscus een heen- en weergang te doen ondergaan onder den invloed van een potentiaalverschil van $E = 1$ millivolt.

De berekening geschiedde telkens op twee verschillende wijzen, ten eerste langs mechanischen weg uit het drukverschil, benoodigd om de verplaatsing te veroorzaken en de afmetingen van het capillair; ten tweede langs electrischen weg uit de galvanometeruitslagen, zie Tabel VI.

TABEL VI.

Nummer van het capillair.	Arbeid, berekend uit de afmetingen van den capillair-electrometer en de manometerstanden		Arbeid, berekend uit de galvanometerafwijking in Joules.
	in gram-centim.	in Joules.	
B. 101	$1,282 \times 10^{-9}$	$1,258 \times 10^{-13}$	$1,405 \times 10^{-13}$
B. 102	2,209 „ „	2,162 „ „	2,137 „ „
B. 103	8,05 „ „	7,9 „ „	6,16 „ „

De overeenkomst in de waarden van de kolommen 3 en 4 van bovenstaande Tabel VI is, hoewel niet bijzonder fraai, toch bevredigend te noemen, als men de serie van verschillende metingen in aanmerking neemt, die tot het verkrijgen der eindbedragen noodig zijn geweest.

Ten slotte vragen wij ons af, welk deel van den arbeid voor de overwinning der mechanische wrijving, welk deel voor de electrische strooming wordt vereischt.

Noem de totale warmteproductie bij een heen- en weergang van den meniscus tengevolge van het aanbrengen en opheffen van een gegeven potentiaalverschil A, de warmteproductie door de mechanische wrijving A_1, die door electrische strooming A_2, dan is

$$A = A_1 + A_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Noem de beginsnelheid van den meniscus bij het aanbrengen van het gegeven potentiaalverschil v_0, dan is

$$v_0 = \frac{dy_0}{dT}.$$

Formule (3) luidt

$$\frac{dy}{dT} = \frac{1}{a + bw} (y^* - y);$$

voor $y = 0$ wordt zij

$$v_0 = \frac{dy_0}{dT} = \frac{1}{a + bw} \cdot y^* .$$

A_1 moet evenredig zijn aan v_0, dus ook, — bij een gegeven waarde van y^*, — aan $\frac{1}{a + bw}$. Wij schrijven daarom

$$A_1 = \zeta \cdot \frac{1}{a + bw} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

waarin ζ een constante voorstelt.

Voor $w = 0$ wordt de warmteproductie door mechanische wrijving gelijk aan den totalen arbeid. Deze laatste blijft steeds gelijk voor elk bedrag van w, zoodat wij kunnen schrijven

$$A = \zeta \cdot \frac{1}{a} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Uit de formules (5) en (6) volgt dat

$$\frac{A_1}{A} = \frac{a}{a + bw} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

en uit (6) en (7) volgt

$$\frac{A_2}{A} = \frac{bw}{a + bw} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

In de onderstaande tabel vindt men voor eenige capillair-electrometers, die in gesloten keten, zonder opzettelijk in de geleiding gebrachten weerstand werden onderzocht, de waarden vermeld van A_1 en A_2, uitgedrukt in procenten van A.

TABEL VII.

Nummer v. h. capillair.	$100 \times \frac{\Delta_1}{\Delta}$	$100 \times \frac{\Delta_2}{\Delta}$
G. 103	91	9
B. 101	92	8
B. 102	93	7
B. 103	96	4

Aan de Heeren H. W. BLÖTE en H. K. DE HAAS zij dank gebracht voor de zeer te waardeeren hulp, die zij bij het nemen der proeven hebben verleend.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS, biedt namens den Heer E. H. J. CUNAEUS, een opstel aan, getiteld: „*De bepaling van het brekend vermogen als methode voor het onderzoek naar de samenstelling der coëxisteerende phasen bij mengsels van aceton en aether.*"

Inleiding.

Het doel van dit onderzoek was het nagaan van het verband tusschen de samenstelling van den damp boven een mengsel van twee vloeistoffen met die van dat vloeistofmengsel en met den druk.

Toen ik mijn proeven begon was hieromtrent alleen bekend het onderzoek van LINEBARGER[1]); sedert verschenen nog die van LEHFELDT[2]) en van HARTMAN[3]).

De groote moeilijkheid van het onderzoek naar dit verband ligt in het bepalen van de samenstelling van den damp; ik heb getracht dit te doen zonder den damp eerst te condenseeren en zonder scheikundige analyse, door middel van de bepaling van het brekend vermogen. Hiertoe werd ik geleid door de proeven van RAMSAY en TRAVERS over het brekend vermogen van gassen en enkele gasmengsels[4]).

---

1) Journ. of the American Chem. Soc. vol. XVII N⁰. 8; Aug. 1895. Chem. News, vol. 72, N⁰. 1871, v.v. Oct. 1895.

2) Phil. Mag. (5) vol. 40, 46.

3) Proefschrift; Leiden 1899.

4) Proc. Roy. Soc. vol. LXII, p. 225, 1897.

Onderzoek der methode.

Ramsay en Travers vonden bij hun onderzoek, dat het brekend vermogen van een gasmengsel wel niet volkomen, maar toch met groote benadering, uit de moleculaire mengverhouding en het brekend vermogen van de samenstellende gassen te vinden is. Teneinde na te gaan of deze afwijking algemeen voorkomt, of aan toevallige omstandigheden moet worden toegeschreven, maar tevens om te trachten de oorzaak er van op te sporen, heb ik eerst een reeks gasmengsels onderzocht; en wel van koolzuur en waterstof in verschillende verhoudingen. Deze gassen werden gekozen omdat hun brekend vermogen vrij veel verschilt en omdat ze op betrekkelijk eenvoudige wijze voldoende zuiver te krijgen zijn.

Het koolzuur werd bereid op de wijze als aangegeven door Kuenen [1]), door een oplossing van $NaHCO_3$ te laten druppelen bij zwavelzuur, en het gas door H_2SO_4 en door P_2O_5 te drogen.

Waterstof werd verkregen door electrolyse van verdund zoutzuur met een soortgelijk toestel als door Kamerlingh Onnes gebruikt is voor het vullen van den waterstof-thermometer. [2])

De bepaling van het brekend vermogen geschiedde volgens de, ook door Ramsay en Travers gevolgde, methode van Lord Rayleigh [3]). Een nagenoeg evenwijdige lichtbundel wordt in twee deelen gesplitst, die door evenlange, door spiegelglas afgesloten, buizen gaan en door een achromatische lens geconvergeerd worden, waarna het hierbij ontstaande interferentie-verschijnsel met een oculair, uit 2 cylinderlenzen bestaande, wordt waargenomen. Bovengenoemde buizen (*A* en *B* fig. 1.) zijn respectievelijk verbonden met de open manometers *E* en *F* en met de reservoirs *C* en *G*; welke laatsten gedeeltelijk met kwik gevuld zijn, en waarin de druk door het op en neer bewegen van de bollen *D* en *I* veranderd kan worden.

De rechter helft van dezen toestel wordt door middel van de kraan *a* met droge, CO_2 vrije lucht gevuld. Links komen de te onderzoeken gassen en gasmengsels. Daartoe is *G* door middel van de driewegkraan *e* verbonden met nog zulk een reservoir *H* met kwikbol *K*, en met de buis *N*, die door de kranen *g* en *h* met twee gasreservoirs *L* en *M*, door *i* met de luchtpomp en door *f* met de gasbereidings-toestellen verbonden kan worden. *G* en *H* dienen samen voor het bereiden der mengsels.

[1]) Phil. Mag. (5) vol. 44, p. 179.

[2]) Versl. Kon. Akad. 30 Mei 1896.

[3]) Proc. Roy. Inst. vol. XV Jan. 1896.

Indien de gebruikte stoffen de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC volgden, dan zou het brekend vermogen terstond gevonden worden uit de verhouding der drukveranderingen, die het gas en de lucht ondergaan moeten, wanneer tweemaal het interferentie-verschijnsel in den stand gebracht wordt, waar het zich bevindt wanneer beide deelen van den lichtbundel gelijke wegen afleggen; dus b.v. wanneer beide buizen met lucht van 1 atm. gevuld zijn. Dus als p en p' die drukken zijn voor lucht; p_1 en p'_1 de overeenkomstige voor het gas waarvan men het brekend vermogen B wil bepalen, zou dit laatste zijn: $B = \frac{p - p'}{p_1 - p'_1}$.

Maar daar de gassen deze wetten niet volgen zal het brekend vermogen niet gevonden moeten worden uit de verhouding der verandering van de werkelijke drukken (p, p', p_1 en p'_1), maar uit die van de drukken, die zouden heerschen wanneer de gassen wel de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC volgden en in dezelfde omstandigheden van volume en temperatuur gebracht werden (P, P', P_1, P'_1). Zoodat we mogen zetten:

$$P = p - \frac{b\,(1+a)(1-b)\,T}{V(V-b)\,273} + \frac{a}{V^2}$$

waaruit met eenige benadering volgt:

$$\mathfrak{B} = \frac{P - P'}{P_1 - P'_1} = \frac{p - p'}{p_1 - p'_1} \cdot \frac{1 - (p + p')\left(\frac{273}{T}\right)^2 \left(a - b\,\frac{T}{273}\right)}{1 - (p_1 + p'_1)\left(\frac{273}{T}\right)^2 \left(a_1 - b_1\,\frac{T}{273}\right)}$$

$$\mathfrak{B} = B \left\{ 1 + \left(\frac{273}{T}\right)^2 \left[(p_1 + p'_1)\left(a_1 - b_1\,\frac{T}{273}\right) - (p + p')\left(a - b\,\frac{T}{273}\right) \right] \right\}.$$

Ook bij het berekenen der samenstelling van de mengsels werd deze correctie toegepast.

Om de waarden van a en b te vinden voor de mengsels van CO_2 en H_2 heb ik gebruik gemaakt van de formule door prof. VAN DER WAALS uit de proeven van VERSCHAFFELT afgeleid [1]).

$$y = 0.999546 + 0.001618\,(1 - x) + 0.00497\,(1 - x)^2$$

[1]) Versl. Kon. Akad. 25 Maart 1899.

deze geeft voor 18° C. ($T = 291$) terstond de waarde van $a_x - b_x \frac{T}{273}$.

Zoo werden uit mijn proeven de uitkomsten verkregen vermeld in Tabel I (waterstof als bijmengsel beschouwd).

TABEL I.

x	B	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{B}_1(1-x)+\mathfrak{B}_2 x$	x'
0.	1.53285	1.5398		
0.2082	1.3057	1.3095	1.3183	0.2165
0.3000 [1]	1.2052	1.2080	1.2206	0.3118
0.4192	1.0826	1.0843	1.0938	0.4281
0.5077	0.9884	0.9891	0.9997	0.5176
0.6498	0.8399	0.8400	0.8485	0.6577
0.7085	0.7799	0.7796	0.7850	0.7145
1.	0.4765	0.4759		

Blijkbaar is er verschil tusschen de waargenomen waarden (kolom 3) en de berekende (kolom 4), het verschil bedraagt hoogstens ongeveer 1 pCt.; wanneer men uit het waargenomen brekend vermogen de samenstelling (x'; kolom 5) uitrekent bedraagt het verschil hoogstens een eenheid in de 2e decimaal, ik achtte daarom de methode bruikbaar voor het beoogde doel.

Nadere bijzonderheden over het gevonden verschil en de vermoedelijke oorzaak ervan hoop ik weldra te publiceeren.

Onderzoek der dampmengsels.

Voor het onderzoek der dampmengsels kon in hoofdzaak dezelfde toestel gebruikt worden als boven beschreven.

Ten slotte bestonden de wijzigingen in het aanbrengen aan buis *B* (fig. 1.) van een zijbuis *Q* (fig. 2) met bol *P*. De bol voorzien van een hals *R* met ingeslepen stop *S* met kwikafsluiting. Door de stop liepen twee platinadraden *T* en *T'* van 1 m.M. diameter, die binnen den bol verbonden waren door een gebogen kruppin-draad *U* met een electrischen weerstand van ± ½ Ohm. De te onderzoeken

[1]) De te verwachten nauwkeurigheid bij het 2e mengsel is wegens een afwijking bij de proeven kleiner dan bij de anderen.

vloeistof, of het vloeistofmengsel werd ingesmolten in een dunwandig glazen buisje, dat in U werd opgehangen; dan werd de geheele toestel luchtledig gepompt en door een electrischen stroom door de draden $T U T'$ te laten gaan het buisje verwarmd tot het sprong. Terwijl de bol P voortdurend op O^0 gehouden werd kon dan het brekend vermogen van den damp bepaald worden, door den druk van het gas in de andere helft van den toestel te veranderen tot het interferentie-verschijnsel weer in den normalen stand kwam, en dan dezen druk en dien van den damp af te lezen. Wegens het groote brekend vermogen der dampen kon voor het gas, waarmede ze vergeleken werden, geen lucht worden genomen, ik heb er daarom koolzuur voor gebruikt.

Het onderzoek werd verricht met aethylaether en aceton; beide afkomstig van MERCK in Darmstadt.

Deze stoffen werden gekozen omdat ze bij O^0 een dampspanning hebben kleiner dan 1 atmospheer en toch groot genoeg om vrij nauwkeurig gemeten te kunnen worden; ook moest het brekend vermogen van de beide dampen liefst zooveel mogelijk verschillen.

De samenstelling der vloeistoffen werd verkregen door afweging, terwijl later het gewicht van de hoeveelheid van beide stoffen in den damp afgetrokken werd van de oorspronkelijke hoeveelheid.

De resultaten zijn vermeld in tabel II; (zie ook fig. 3) aether als bijmengsel beschouwd.

TABEL II.

Brekend vermogen.	x_v	x_d	p in mM.
3.7788	0.	0.	69.6
4.4956	0.156	0.446	110.5
4.7709	0.364	0.617	142.4
4.8552	0.510	0.670	159.
4.9497	0.617	0.728	166.8
5.1636	0.835	0.861	181.2
5.3869	1.	1.	185.6

Ze geven aanleiding tot de volgende opmerkingen: Er is geen maximum of minimum druk; het mengsel behoort dus tot wat HARTMAN [1]) het 1e type noemt. Bijmenging van weinig aether bij

[1]) t. a. p. blz. 12.

aceton geeft grooter verschil in samenstelling tusschen vloeistof en damp, dan bijmenging van weinig aceton bij aether.

De kromme, die den druk voorstelt als functie van de samenstelling van den damp ($p = f(x_d)$ in fig. 3) vertoont een buigpunt ongeveer bij $x = 0.65$; wat bij vroegere proeven nog niet is voorgekomen. Het is mij niet gelukt een eenvoudige beteekenis hiervan te vinden; de voorwaarde voor het voorkomen van zulk een buigpunt leidt tot een ingewikkelde betrekking, waarin ook de onbekende afhankelijkheid van x_d van x_v voorkomt.

Dat het buigpunt werkelijk bestaat en niet aan een onnauwkeurige methode moet worden toegeschreven volgt m. i. uit de volgende overwegingen.

1[e] zou de afwijking van de waarneming, noodig om een kromme zonder buigpunt te krijgen, veel grooter moeten zijn, dan het onderzoek der methode doet verwachten.

2[e] Wanneer we de samenstelling van den damp berekenen volgens de benaderingsformule

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dx_v} = \frac{x_d - x_v}{x_v(1 - x_v)}$$

door prof. VAN DER WAALS in zijn „Theorie Moleculaire" [1]) gegeven dan vinden we de punten in fig. 3 door ⊙ aangegeven, die tenminste aan de uiteinden van de waargenomen kromme er zeer goed mede aansluiten; dat ze er in het midden meer van afwijken, was wegens de bij de afleiding toegepaste benaderingen niet anders te verwachten.

Wanneer we door deze punten eene kromme trekken, zal ook deze een buigpunt vertoonen.

Door telkens in een punt van de kromme $p = f(x_v)$ een raaklijn te trekken, komen we met behulp van bovenstaande formule tot de waarden, die in tabel III als berekend opgegeven zijn.

3[e]. Enkele waarnemingen bij ± 15° verricht maken het zeer waarschijnlijk, dat de $p = f(x_d)$ lijn ook voor die temperatuur een buigpunt zal vertoonen, en wel ongeveer bij dezelfde x_d als die voor 0°.

Ware het niet te doen geweest om de aanwezigheid van een buigpunt waarschijnlijk te maken, dan zou, in plaats van de boven ge-

---

[1]) Arch. Néerl. 24. p. 44.

TABEL III.

x_v	p	$\frac{dp}{dx_v}$	$x_d - x_v$ berek.	$x_d - x_v$ waargen.	x_d berek.	x_d waargen.
0.05	85.5	301	0.167	0.165	0.217	0.215
0.1	99.5	264	0.227	0.253	0.327	0.353
0.2	120.6	179	0.237	0.305	0.437	0.505
0.3	134.4	137	0.215	0.280	0.515	0.580
0.4	147.1	115.5	0.180	0.232	0.580	0.632
0.5	158.0	94	0.150	0.170	0.650	0.670
0.6	166.7	74.5	0.107	0.15	0.707	0.75
0.7	173.7	63	0.077	0.08	0.777	0.78
0.8	179.2	50.5	0.045	0.042	0.845	0.842
0.9	183.4	31	0.016	0.02	0.916	0.92

bruikte formule, voor het toetsen der uitkomsten aan de theorie meer in aanmerking komen:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dx_d} = \frac{x_d - x_v}{x_d(1 - x_d)}$$

daar deze met veel grooter benadering, ook voor waarden van x_d niet dicht bij 0 of 1, door moet gaan.

Uit tabel IV, en de daaraan ontleende punten (×) van fig. 4, blijkt evenwel, dat de overeenstemming niet veel beter is.

TABEL IV.

x_d	p	$\frac{dp}{dx_d}$	$x_d - x_v$ berek.	$x_d - x_v$ waargen.	x_v berek.	x_v waargen.
0.1	76	73	0.086	0.082	0.014	0.018
0.2	84	84	0.160	0.155	0.040	0.045
0.3	93.5	102.5	0.230	0.224	0.070	0.076
0.4	105	128.5	0.294	0.273	0.106	0.127
0.5	129.5	168.5	0.325	0.295	0.175	0.205
0.6	139	204	0.352	0.270	0.248	0.330
0.7	163	171	0.220	0.155	0.480	0.545
0.8	176	103	0.094	0.075	0.706	0.725
0.9	183	50.5	0.025	0.020	0.875	0.880

Dit is de eerste maal, dat de aan de theorie der mengsels ontleende formule gebruikt is, om, als beide krommen $p = f(x_v)$ en $p = f(x_d)$ proefondervindelijk bepaald zijn, te beproeven de eene kromme uit de andere af te leiden. Alleen voor x en $1-x$ klein is het resultaat bevredigend. Latere onderzoekingen moeten leeren, of de groote verschillen voor x in de nabijheid van $^1/_2$ aan de waarnemingen of aan de formule zijn te wijten.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer R. SISSINGH, getiteld: „*De algemeene eigenschappen der optische afbeelding door centrale stralen in een reeks van gecentreerde bolvormige oppervlakken.*". Wordt in handen gesteld van de Heeren KAMERLINGH ONNES en LORENTZ, om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Aardkunde. — De Heer MARTIN biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer FRITZ NOETLING (Geological Survey of India), getiteld: „*The miocene of Burma*". Wordt in handen gesteld van de Heeren MARTIN en BEHRENS, om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Natuurkunde. — De Heer HAGA vertoont een negatief, verkregen met behulp van Uranstralen, geleverd door het preparaat „A" van de fabriek *de Haën* (WIEDEMANN's Annalen Augustus 1899).

Voor de boekerij worden aangeboden:

1°. door den Heer HAGA, namens Dr. E. BOUWMANN, een exemplaar van diens dissertatie: „Nawerking van Torsie en logaritmisch decrement bij torsieslingeringen van dunne draden";

2°. door den heer STOKVIS, namens Prof. J. FORSTER te Straatsburg, de dissertatie van den Heer H. CONRADI: „Zur Frage der Toxinbildung bei den Milzbrandbakterien" en die van den Heer R. WEIL: „Zur Biologie der Milzbrandbacillen".

3°. door den Heer HOOGEWERFF, namens den Heer W. VAN DAM, diens dissertatie: „Ueber die Einwirkung von Kaliumhypobromit in alkalischer Lösung auf die Amide der aromatischen Oxysäuren."

4°. door den Secretaris, namens den Heer SERGE SOCOLOW te Moscou: *a.* „Des planètes se trouvant vraisemblablement au delà de Mercure et de Neptune"; *b.* „Corrélations régulières du système planétaire avec l'indication des orbites des planètes inconnues jusqu'ici."

De vergadering wordt gesloten.

(12 October 1899.)

ERRATA.

Blz. 61 1e kolom en 3e kolom:

regel	6 v. o.	staat	44,16 . . 1603	moet	zijn	1603 . . . 44,16
	5 v. o.	„	44,25 . . 1566	„	„	1566 . . . 44,25
	4 v. o.	„	44,47 . . 0194	„	„	0194 . . . 44,47

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 October 1899.

Voorzitter: de Heer B. J. STOKVIS.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN heeft bericht gezonden dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Ingekomen is een circulaire van de Societa Adriatica di Scienze naturali te Triest dd. 1 October 1899 bericht gevende, dat op 15

October 1899 ter gelegenheid van de 25-jarige herinnering van de stichting eene plechtige vergadering zal worden gehouden. Deze circulaire is met een brief van gelukwensch beantwoord.

Sterrenkunde. — De Heer KORTEWEG leest, ook namens de Heeren KAMERLINGH ONNES en E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN het volgende Concept-antwoord op een schrijven door Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken tot de Afdeeling gericht, betreffende een verzoek van de Commissie voor de Nederlandsche expeditie ter waarneming der Zoneclips van 17 Mei 1901.

In antwoord op het haar namens Uwe Excellentie toegezonden schrijven N°. 2247, Afdeeling KW, heeft de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Kon. Akad. van Wetensch. de eer aan Uwe Excellentie mede te deelen dat zij zich volkomen vereenigen kan met het door hare Commissie voor de Nederlandsche Expeditie ter waarneming der Zoneclips van 17 Mei 1901 tot Uwe Excellentie gerichte verzoek om van Staatswege voor het door die Commissie beoogde doel *f* 5000.— beschikbaar te stellen.

Aan de uitvoerige toelichting waarvan dit verzoek vergezeld is, wenscht zij slechts toe te voegen, dat het zeer zeker een zonderlingen en voor Nederland weinig gunstigen indruk zoude maken, indien bij deze gelegenheid, nu de waarneming eener Zoneclips van meer dan gewone beteekenis slechts op Nederlandsch grondgebied plaats hebben kan, iets wat in zeer langen tijd niet weder het geval zal zijn, door de Nederlandsche sterrekundigen aan die waarneming geen deel genomen werd.

Waar thans reeds door particulieren eene betrekkelijk zoo groote som is bijeengebracht en ook de personen niet ontbreken die bereid en in staat zijn de taak van het voorbereiden en uitvoeren eener expeditie die, wat personeel en uitvoering betreft, aan hooge wetenschappelijke eischen moet voldoen, op zich te nemen, behoort naar hare overtuiging de Regeering, als het ware met beide handen, de gelegenheid aan te grijpen om deze expeditie te steunen.

Zij beveelt derhalve Uwe Excellentie met warmte aan om door het verleenen der gevraagde Rijksbijdrage welke slechts ongeveer een vijfde gedeelte bedraagt van hetgeen reeds door particulieren is bijeengebracht, het beoogde doel te helpen verwezenlijken.

Dit concept schrijven wordt goedgekeurd.

Aardkunde. — De Commissie, benoemd in de September-Vergadering om rapport uit te brengen over eene verhandeling van Dr. F. Noetling, getiteld: „*The Miocene of Burma*", heeft de eer U het volgende te berichten:

De schrijver, als palaeontoloog aan de „Geological Survey of India" verbonden, heeft gedurende eene reeks van jaren in Burma geologische onderzoekingen verricht en hierover reeds een aantal verhandelingen in het licht gegeven; thans tracht hij de resultaten zijner veelvuldige en nauwkeurige nasporingen samen te vatten. Ze betreffen vooral de mioceene *Pegu-groep*; want over de eoceene en plioceene lagen laat zich voorshands nog niet veel zeggen.

Na een kort geschiedkundig overzicht over de ontwikkeling onzer geologische kennis van Burma te hebben gegeven, gaat de schrijver het eerst de indeeling der tertiaire formatie van Burma na. Er zijn 2 hoofdgroepen van lagen te onderscheiden; de bovenste of *Irrawaddi-groep* (aequivalent met de als plioceen beschouwde *Siwaliks*) is van fluviatielen, de onderste of *Arrakan-groep*, van marinen oorsprong. Deze laatste wordt weer in 3 afdeelingen verdeeld, die in de volgorde van boven naar beneden *Pegu* (= Mioceen), *Bassein* (= Eoceen) en *Chin* (= ouder Eoceen) worden genoemd. Alleen de *Bassein*-Etage bevat nummulieten, en wel in overvloed.

Onder *Pegu* is dus de groep van lagen te verstaan, die door de *Irrawaddi* groep overdekt wordt en op nummulietenlagen rust, terwijl de *bovenste* afdeeling der *Pegu*-groep haast alle versteeningen heeft geleverd, die in het volgende deel der verhandeling nader besproken worden, zijnde 203 verschillende soorten. Gedeeltelijk is de facies der bedoelde sedimenten marien, voor een ander deel aestuarien; maar uitgezonderd enkele soorten van *Cyrena* zijn in de aestuariene afzettingen der bovenste *Pegu*-Etage geen versteeningen aangetroffen.

Dat de Pegu-groep niet anders dan mioceen kan genoemd worden, blijkt uit hare stratigraphische ligging tusschen de plioceene *Irrawaddi*- en de eoceene *Bassein*-groep; want men mag er niet op rekenen, dat men in de tropen ook oligoceene lagen zou kunnen aanwijzen. Eene vergelijking met het europeesche tertiair kan slechts in zeer algemeene trekken geschieden. Het tertiair van Burma toch blijkt zoowel stratigraphisch als ook faunistisch geheel van het tertiair van Europa af te wijken. Evenals dit bij het onderzoek der tertiaire fauna van Java is gebleken, wordt ook in het tertiair van Burma geen enkele soort gevonden, die met eene europeesche species zoude overeenstemmen.

Er volgt nu eene uitvoerige beschrijving der vindplaatsen, waar

versteeningen zijn verzameld, vergezeld van lijsten, die de determinatiën der fossielen bevatten, benevens een overzicht over de geheele fauna, die niet minder dan 208 soorten insluit en daarom een breeden grondslag voor palaeontologische gevolgtrekkingen levert. Er zijn 13 verschillende „Zonen" aanwezig, en het verdient opmerking, dat het karakter der fauna (wat betreft de soorten) in de opeenvolgende lagen aan eene zeer spoedige verandering onderworpen is. De soorten vertoonen dus in 't algemeen slechts eene zeer geringe verticale verspreiding.

De fossielen, die om verschillende redenen voor eene vergelijkende discussie het meest geschikt moeten geacht worden, zijnde 167 Pelecypoden en Gastropoden, leverden het bewijs, dat in de mioceene fauna van Burma de navolgende elementen aanwezig zijn:

a. Palaeogene soorten, die op 't oogenblik in den Indischen Oceaan ontbreken. *b. Neogene* soorten, die òf in den Indischen Oceaan aangetroffen worden, òf nauw met recente soorten van daar verwant zijn. De *palaeogene* soorten vertegenwoordigen echter geenszins eene harmonische groep; want men vindt daaronder 1°. elementen, die vermoedelijk als directe afstammelingen van soorten uit de eoceene vormingen van Indië moeten beschouwd worden, en die daarom *inheemsch* genoemd worden, 2°. *gallische* typen, verwant met eoceene van Parijs, 3°. *pacifische* typen, verwant met levende soorten van China, Japan etc., 4°. *mediterrane* typen, verwant met soorten uit de Middellandsche Zee. Deze laatsten zijn het minst in getal. Onder de *neogene* species worden niet enkel aangetroffen, die hetzij geheel, hetzij haast identisch zijn met nog levende, maar buitendien nog zoodanige, die permanente jeugdige stadiën van soorten der hedendaagsche fauna voorstellen en die de schrijver daarom „*ontwikkelingssoorten*" noemt.

De uitgebreide faunistische studiën, zoowel over recente als uitgestorven dieren, die voor deze indeelingen den grondslag leverden, kunnen wij evenmin in dit verslag weergeven als de nu volgende vergelijking der mioceene fauna van Burma met die van het mioceen van Java, van Westelijk Indië (de *Gaj*-groep) etc. Wij moeten volstaan met enkele hoofdpunten hier te releveeren.

In haar geheel is de bovenste afdeeling der Pegu-groep verwant met het mioceen van Java of ten minste met een deel ervan; want het schijnt, alsof in het mioceen van Java zekere lagen voorkomen, die in Burma of gemist worden of nog niet gevonden zijn. In ieder geval blijkt de verwantschap der bedoelde sedimenten van Java en Burma uit het feit, dat 27 diersoorten zoowel hier als daar aangetroffen worden. De verspreiding dezer vormen is door middel van eene tabel voorgesteld.

In verschillende opzichten heeft het onderzoek der *Pegu*-fossielen tot hetzelfde resultaat geleid als dat der fossielen van Java. Deze punten van overeenkomst zijn: 1°. Dat de fauna van den Indischen Oceaan is voortgesproten uit die van het tropische tertiair. 2°. De scheiding der Europeesche marine fauna van de Indische was reeds in het mioceene tijdvak aanwezig. 3°. Het percentgehalte van nog levende soorten gevonden in het mioceen van Java en Burma komt haast geheel overeen; want voor Java werd 33,5 pCt. voor Burma 30 pCt. van soorten gevonden, die identisch met nog in den Indischen Oceaan levende dieren zijn. Op grond van theoretische beschouwingen werd vroeger voor Java eene verhooging van het gevonden getal tot op 50 pCt. noodig geacht en de schrijver komt thans voor Burma langs geheel anderen weg op 48,6 pCt. Deze uitkomsten, door twee verschillende onderzoekers zelfstandig verkregen, verdienen dus volgens NOETLING's meening zeker wel vertrouwen en bewijzen, dat de cijfers van DESHAYES, op welke LYELL zijne indeeling van het tertiair had gegrond, in de tropische streken niet van toepassing kunnen wezen.

De verhandeling gaat vergezeld van eene uitvoerige literatuuropgave benevens eene geologische overzichtskaart van Burma, door den schrijver ontworpen.

Het stuk van den welbekenden palaeontoloog is niet alleen om zijnen wetenschappelijken inhoud in het algemeen van belang, maar meer in het bijzonder van groote waarde voor de geologische studiën in den Indischen Archipel. Deze omstandigheid heeft er ook blijkbaar toe geleid, de verhandeling aan deze Akademie aan te bieden.

De Commissie beveelt daarom de opname in de Werken der Akamie aan.

K. MARTIN.
TH. H. BEHRENS.

De conclusie van het verslag om deze verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie wordt goedgekeurd.

Waterstaat. — De Heer DE BRUYN doet eene mededeeling: „*Over het verband tusschen den gemiddelden zeestand en de hoogte van gemiddeld hoog- en laagwater.*"

Door gemiddelden zeestand verstaat men het gemiddelde van waarnemingen van den zeestand in korte tijdruimten, b.v. om het uur. Uit waarnemingen is gebleken, dat het gemiddelde van waarnemingen om de 3 uur daarvan niet noemenswaardig afwijkt; op zoodanige

wijze is de gemiddelde zeestand van de jaren 1884—1888 bepaald door de Rijkscommissie van graadmeting en waterpassing (zie verslag dier commissie over 1889).

Gewoonlijk wordt aangenomen, dat de hoogte van halftij, dat is het midden tusschen hoog- en laagwater, gerekend over jaren of maanden, met den gemiddelden zeestand een constant verschil oplevert. Dit is door de Commissie voornoemd gedaan voor de berekening van den gemiddelden zeestand voor meerdere jaren voor den Helder. Ook Dr. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN in zijne mededeeling over „de verandering der poolshoogte" in de vergadering der Akademie op 24 Februari 1896 nam bij de maandgemiddelden te den Helder dat verschil als constant aan. In beide gevallen was zulks geheel gerechtvaardigd, omdat voor jaargemiddelden die waarde te den Helder vrij constant is, en in het laatstgenoemde geval verschillen, zoo die eventueel bestaan, door de wijze van bewerking worden geëlimineerd. Niet voor alle waarnemingspunten en zeker niet voor maandgemiddelden op sommige plaatsen mag die waarde constant worden aangenomen. Ik stel mij voor na te gaan, welke oorzaken in die waarde verschil brengen en voor één punt van waarneming de grootte daarvan na te gaan. Voor die plaats heb ik gekozen Delfzijl, om reden het verschil tusschen halftij en den gemiddelden zeestand voor ons land aldaar het grootst is, en de oorzaken, die daarin verschil brengen, aldaar het sterkst haar invloed doen gevoelen. Uit een ander oogpunt zoude Delfzijl anders minder verkiezelijk zijn, omdat namelijk vergelijking met naburige peilschalen niet mogelijk is.

Alvorens daartoe over te gaan, een enkel woord over het belang bij de kennis van de afwijking in meergenoemde waarde. De kennis van den gemiddelden zeestand is van belang niet alleen voor de jaargemiddelden, maar ook voor de maandgemiddelden, omdat daaruit het verloop over het jaar is na te gaan en om reden een juiste kennis van het maandgemiddelde een middel is om de verzettingen van de nullen der registreerende peilschalen, die veelvuldig voorkomen en niet te ontgaan zijn, op te sporen en de grootte er van te bepalen. Nu is de hoogte van halftij van zelf bekend uit de hoogte van hoog- en laagwater, die altijd in de eerste plaats wordt opgemaakt; kan men dus daaruit de hoogte van den gemiddelden zeestand voldoende juist afleiden, dan wordt daardoor het opmaken van de uurwaarnemingen ontgaan, hetgeen veel werk bespaart. Bovendien is bij het bestaan van interrupties, die bij de registreerende peilschalen dikwijls voorkomen, de hoogte van hoog- en laagwater veel juister te gissen, dan die van de uurstanden, daar hoog-

en laagwater niet afhankelijk zijn van den juisten tijd, de uurstanden wel; metereologische omstandigheden hebben bovendien door vervroeging of verachtering van het getij veel meer invloed op de uurstanden, dan op hoog- en laagwater. Bij interrupties is dus bij voldoende kennis van het juiste verschil tusschen halftij en den gemiddelden zeestand deze laatste juister af te leiden uit halftij, dan uit uurstanden, waarbij eenige gegisten voorkomen.

Ter voorkoming van herhaling zal ik verder het verschil tusschen den gemiddelden zeestand en de hoogte van halftij A noemen, de gemiddelde zeestand Z, de hoogte voor hoogwater V, die van laagwater E. Halftij is dus $\frac{1}{2}(V + E)$, de vloedshoogte $(V - E)$.

De oorzaken, die op de grootte van A invloed hebben, zijn vier in getal, namelijk:

1°. de vloedshoogte $(V - E)$;

2°. de hoogte van den gemiddelden zeestand (Z);

3°. de tijd van het jaar;

4°. het voorkomen van ijs.

Onder dit laatste versta ik niet de omstandigheid, dat ijs de goede werking van de peilschaal belemmert; dit beschouw ik als interruptie; maar het feit, dat het voorkomen van ijs, ook op andere punten als dat van waarneming, de getijlijn vervormt. Die vervorming van de getijlijn door vastzittend ijs behoort m. i. tot een van de belangrijkste onderzoekingen bij de getijen.

De vraag, die ik mij voorstel op te lossen, is dus deze: welke zijn voor Delfzijl de correcties aan te brengen voor A, wat betreft de maandgemiddelden, aan de gemiddelde waarde van A, uit een zeker aantal jaren afgeleid.

De gegevens, waarover ik beschikte, waren de hoogte van V en E over 18 jaren (Juli 1881 tot Juli 1899), de hoogte van Z over 7 jaren (1884—1890) en wel de 2- en 8-uur standen en de 5- en 11-uur standen; de 2- en 8 uur standen over verdere 8 jaar (1891—1898).

De gemiddelde vloedshoogte te Delfzijl is volgens die gegevens 2750 mM.; de hoogte van den gemiddelden zeestand, dus de gemiddelde van Z, is volgens de genoemde commissie 128 mM. boven de nul van de peilschaal gedurende de jaren 1884—1890. De gemiddelde waarde van A gedurende die zeven jaren is 193 mM.; derhalve is de gemiddelde hoogte van halftij $128 - 193 = -65$ mM. Een teekening van de getijlijn bij giertij en doodtij gaat hierbij.

De genoemde oorzaken allen te Delfzijl een merkbaren invloed op de grootte van A uitoefenende, zijn daardoor moeielijk te scheiden, omdat dikwijls die invloeden in gelijken geest werken. Zoo is b. v. gemiddeld over het jaar de correctie voor elk der eerste drie oorzaken een sinusoïde van ongeveer gelijke amplitude en ongeveer dezelfde phase.

Men moet dus beginnen voor een der oorzaken een zeker bedrag aan te nemen. Het ligt voor de hand daartoe voor de eerste een correctie aan te nemen, evenredig aan de afwijking van de gemiddelde vloedshoogte, en wel die evenredigheid ongeveer gelijk aan de verhouding tusschen A en de vloedshoogte; of met andere woorden, dat daargelaten de overige correcties A evenredig is aan de vloedshoogte. In hoofdzaak zal dit zeker het geval zijn. In ronde cijfers heb ik voor genoemde verhouding aangenomen $^1/_{15}$ en dus deze correctie berekend als $^1/_{15}$ (V—E—2750) mM.

Voor de tweede correctie blijkt duidelijk, dat bij hoogeren zeestand A kleiner wordt dan het gemiddelde; bij lageren stand omgekeerd. Natuurlijk zal voor deze toe- of afname geen zuiver wiskunstige wet bestaan, daar b. v. dat verschil kan veroorzaakt worden door een geringen hoogeren stand gedurende vele dagen van de beschouwde maand of door enkele hooge stormvloeden gedurende enkele dagen, waarvan de invloed niet gelijk zal zijn. Er is m. i. dan ook niets anders voor aan te nemen bij het korte tijdvak dat ter beschikking was dan een correctie, evenredig aan de afwijking van den gemiddelden stand. Met het oog op de omstandigheid, dat het de bedoeling van mijn onderzoek is om uit halftij Z af te leiden en dus halftij de bekende, Z de onbekende is, heb ik deze correctie aangenomen als evenredig aan de afwijking van de gemiddelde waarde voor halftij, zijnde — 65 mM.

Uit vergelijking van dezelfde maanden van verschillende jaren blijkt, dat die correctie ongeveer zal bedragen $^2/_{20}$ à $^2/_{30}$ van de afwijking van de hoogte van halftij van het gemiddelde (— 65), dus $^1/_{20}$ à $^1/_{30}$ van (V + E + 130). Ik heb de berekening gemaakt voor deze correctie, aannemend $^1/_{25}$, dus $^1/_{25}$ (V + E + 130).

Dat de hoogte van Z invloed uitoefent op den vorm van de getijlijn, wordt zeker teweeggebracht door de slikken in den Dollard. De oppervlakte die gevuld moet worden verandert met den stand, en dus is bij gelijke vloedshoogte de hoeveelheid water die door de Eems voor Delfzijl in- of uitstroomt meer, en belangrijk meer, bij hoogen zeestand dan bij lagen.

Brengt men de twee genoemde correcties aan, dan blijkt dat nog

een correctie noodig is over het jaar. Daarvoor heb ik aangenomen een jaarlijksche sinusoïde. De amplitude en de phase zijn vrij gemakkelijk te bepalen. In ronde cijfers is de amplitude 10 mM. en de grootste positieve waarde omstreeks 1 Juli. Van een halfjaarlijksche sinusoïde blijkt uit het beschouwde zevenjarig tijdvak weinig. Neemt men ook de acht jaren 1891—1898 wat betreft de 2- en 8 uurstanden in aanmerking dan komt wel een halfjaarlijksche sinusoïde voor den dag, maar de amplitude is zeer klein en de vraag rijst of die voor de 2- en 8 uurstanden niet een andere is dan voor den gemiddelden stand. Het is dus wenschelijk die geheel weg te laten.

Na het aanbrengen van deze correctie zijn sommige maanden nog met een groot negatief verschil aangedaan. Het springt in het oog dat het juist de maanden zijn met zeer lage temperatuur, dus de maanden dat ijs voorkwam. Daar de gemiddelde temperatuur van een maand nog geen juiste maatstaf is voor het voorkomen van ijs, heb ik als maatstaf genomen de gevroren ijsdikte volgens de waarnemingen te Helder, te vinden in de notulen van het Kon. Instituut van Ingenieurs, zooals is vermeld in volgend staatje.

Gevroren dikte in mM.

	1884	1885	1886	1887	1888	1889	1890
Januari	22	387	201	298	310	204	43
Februari	53	34	323	266	360	156	171
Maart	6	24	211	110	223	124	93
November	46	74	6	43	145	27	267
December	95	58	96	121	51	199	811

Als maanden met ijs heb ik gerekend de vier maanden met de grootste gevroren ijsdikte en twee maanden met vrij groote ijsdikte daarop onmiddellijk volgende en waarvan dus kan aangenomen worden dat het ijs in wezen is gebleven. Die maanden zijn in het staatje onderstreept.

Daaruit blijkt nu, dat A voor die maanden te klein is. De oorzaak is bezwaarlijk na te gaan, omdat behalve Delfzijl geen peilschalen aan de Eems en Dollard worden aangetroffen. Statenzijl als bij laagwater niet teekenende kan niet medetellen. Waarschijnlijk is het ijs voorkomend op de slikken van den Dollard de oorzaak. In den regel is de invloed van vastzittend ijs vergrooting van vloedshoogte benedenwaarts. Dit is in Delfzijl juist niet het geval. De vloedshoogte is integendeel in die maanden van ijs geringer. Vermoedelijk is dus V iets hooger, E in meerdere mate hooger, daardoor

vloedshoogte kleiner; halftij merkbaar hooger; de invloed op den gemiddelden stand, hoewel verhoogend, gering en bijgevolg A kleiner.

Ook de 2- en 8-uurstanden van de maanden Januari 1891 en Februari 1895 met veel ijs vertoonen denzelfden invloed.

In de volgende tabel zijn voor de vijf maanden, waarin de waarde van A het grootst, de 5 maanden, waarin die het kleinst is, de maanden met ijs en de twee overige maanden, waarin de fout of het blijvend verschil grooter is dan 15 m.M., de waarde van A, de correcties en het blijvend verschil vermeld.

Maand	Grootte van A.	Correctie voor			Blijvend verschil.
		Vloeds-hoogte.	Hoogte van Z.	Tijd van het jaar.	
Grootste waarden van A.					
April 1884.	223^5	9	14^5	2^5	4^5
Mei 1886.	220^5	7^5	9^5	7	3^5
April 1888.	220	12^5	10	2^5	2
April 1889.	229	9	10	2^5	14^5
Mei 1889.	225^5	10	10^5	7	5
Kleinste waarden van A.					
October 1884.	148	—5	—23	$—2^5$	$—14^5$
December 1884.	158	$—4^5$	—15	$—9^5$	—6
Februari 1889.	158	$— 3^5$	$—20^5$	—7	—4
Januari 1890.	160	—5	$—15^5$	$—9^5$	—3
October 1890.	149	$—1^5$	—25	$—2^5$	—15
Maanden met ijs.					
Januari 1885.	178	—1	12	$—9^5$	$—16^5$
Februari 1886.	188^5	4	17^5	—7	—19
Maart 1886.	186	0^5	14	$—2^5$	—19
Februari 1888.	164	$—1^5$	15^5	—7	—36
Maart 1888.	183	—1	10	$—2^5$	$—16^5$
December 1890.	167	—7	21	$—9^5$	$—30^5$
Maanden met verschillen grooter dan 15 m.M.					
Februari 1890.	189	0^5	23^5	—7	—21
December 1888.	199^5	$—2^5$	$—5^5$	$—9^5$	24

Daaruit blijkt dat van de maanden met de grootste waarde van A de correcties en de fout allen positief zijn; voor de kleinste allen negatief. Omtrent Februari 1890 valt nog op te merken, dat daarin ook gedeeltelijk ijs is voorgekomen, dat de gemiddelde stand de laagste was van alle maanden en dat door het toevallig voorkomen van een laag water enkele minuten vóór middernacht van den 28sten dit laagwater naar Maart moest overgebracht worden; die omstandigheden te zamen kunnen het groote negatief verschil hebben teweeggebracht.

De blijvende verschillen voor alle maanden zijn opgenomen in den volgenden staat, waarbij duidelijkheidshalve de halve mM. zijn weggelaten; de maanden met ijs zijn onderstreept.

Maand	1884	1885	1886	1887	1888	1889	1890
Januari	11	—17	11	5	—2	—13	—3
Februari	9	12	—19	—7	—36	—4	—21
Maart	6	—13	—19	2	—16	—3	—1
April	4	—0	0	—8	2	14	—7
Mei	—3	1	3	—3	2	5	0
Juni	—1	—11	—1	—5	—1	—8	—3
Juli	4	—4	—3	1	7	3	—6
Augustus	5	3	—5	—1	4	11	6
September	0	3	—4	12	—2	—12	—1
October	—14	5	0	—2	2	6	—15
November	—6	—2	7	14	—9	3	3
December	—6	3	12	14	24	0	—30

De gemiddelde fout voor alle maanden, die met ijs uitgezonderd, is 6,0 m.M. Ik heb die gemiddelde fout ook uitgerekend voor de veronderstelling, dat de 2de correctie was $^1/_{25}$ en $^1/_{30}$ van $V + E + 130$. Respectievelijk was de gemiddelde fout dan 6,3 en 6,1 m.M.

De gemiddelde fout, als men de 2- en 8-uurstanden gecorrigeerd met het halve gemiddelde verschil met de 5- en 11-uurstanden als Z

aanneemt, is 8,8 mM. Daaruit blijkt dus dat de afleiding van Z uit de hoogte van halftij juister is dan die uit de 2- en 8-uurstanden.

De waarde van A met inachtneming van voornoemde correcties is dus voor Delfzijl:

noemende de lengte van de zon φ, het verschil of de correctie voor ijs Y:

$$A = Z - {}^1/_2 (V + E) = 193 + {}^1/_{15} (V - E - 2750)$$
$$- {}^1/_{25} (V + E + 130) + a_1 \cos (\varphi - \gamma) + Y,$$

waarin γ een constante hoek is.

Of:

$$A = 5 + {}^2/_{75} V - {}^8/_{75} E + a_1 \cos (\varphi - \gamma) + Y.$$

Hierin kan men, wanneer men de verschillen in vloedshoogte voor elke maand in de verschillende jaren, die hoogstens 120 mM. bedragen, gedeeltelijk verwaarloost, hetgeen hoogstens een fout van 3 mM. in de waarde van A oplevert, voor ${}^2/_{75} V - {}^2/_{75} E$ stellen ${}^2/_{75} \times 2750 + a_2 \cos (\varphi - \gamma_2)$; daardoor wordt bovenstaande vergelijking, daar twee sinusoïden van gelijke perioden weder een sinusoïde van die periode geven:

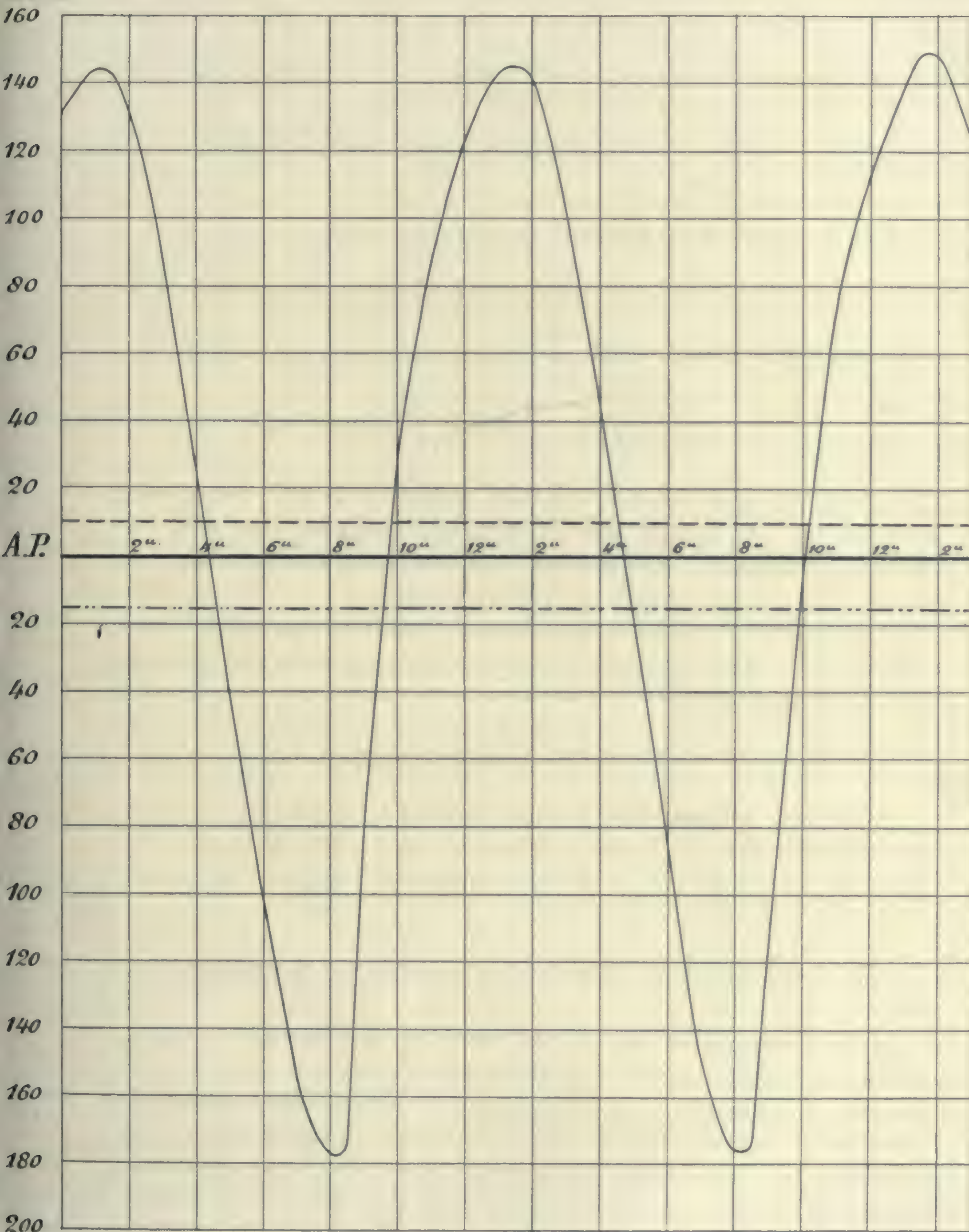
$$A = 78 - 0{,}08\, E + a_3 \cos (\varphi - \gamma_3) + Y.$$

De fouten, volgens deze formule berekend, verschillen niet noemenswaardig met de hiervoor vermelde; de gemiddelde fout is dan 6,4 mM., dus voor het doel even voldoende, terwijl de bewerking eenvoudiger is.

Ten slotte een paar opmerkingen waartoe het beschouwde aanleiding geeft.

In de eerste plaats vermeld ik, dat ik bij het nazien van de tabellen van waterhoogten van die maanden waarin de grootste verschillen voorkwamen, bij Delfzijl en twee andere aldus behandelde peilschalen van een vijftal maanden fouten in de bewerking heb gevonden, b. v. bij Delfzijl een maand waarin een aflezing op de halfuurlijn in plaats van op de uurlijn was geschied en een aflezing met verkeerd teeken was aangedaan, waardoor het groote verschil tot een veel kleiner werd teruggebracht. Hoewel geen bewijs, geeft dit toch vermoeden, dat de grootste verschillen de grens van nauwkeurigheid vrij wel aangeven.

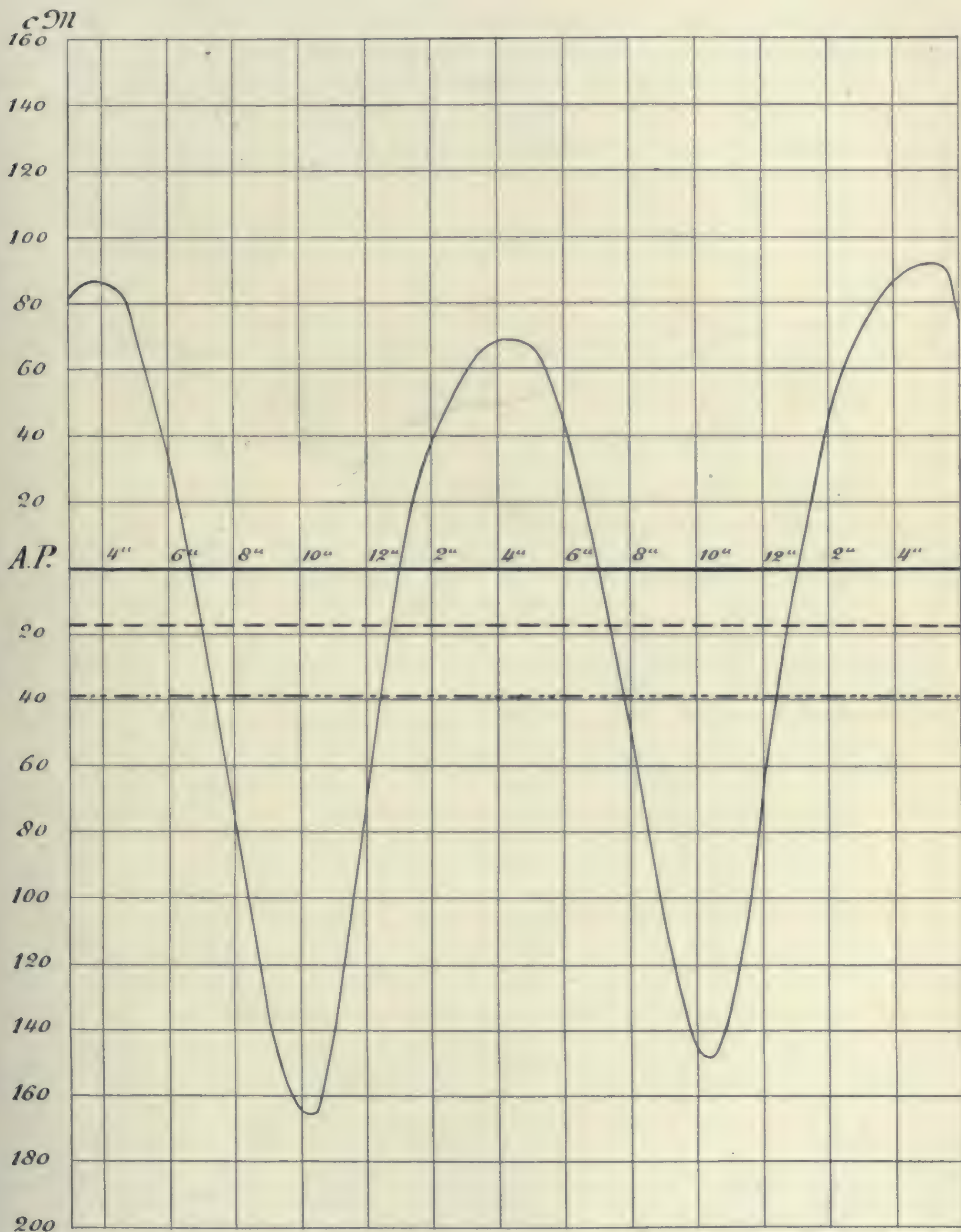
Getijlijn te Delfzijl (Giertij). I.



– – – – Gemiddelde stand. –·–·– Halftij.

H. E. DE BRUYN: Over het verband tusschen den gemiddelden zeestand en de hoogte van gemiddeld hoog- en laagwater.

Getijlijn te Delfzijl (Doodtij). II.



– – – – Gemiddelde stand. –..–..– Halftij.

Ten tweede de opmerking, dat de 2de hiervoor genoemde correctie strijdt met het principe waarop de methode der harmonische analyse is gegrond en dus voor Delfzijl die methode niet volkomen juist kan zijn, zonder dat ik daarmede wil beweren, dat een andere methode beter is. De term 0.08 E in voornoemde formule toont dat duidelijk aan. Voor dezelfde maand van twee jaren (Februari 1889 en Februari 1890) verschilt E 583 mM., dus 0.08 E = 47 mM.; dit verschil zoude voor een enkelen stand van geen beteekenis zijn, maar voor verschil in een maandgemiddelde is het veel te groot.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt aan de dissertatie van Dr. D. J. HISSINK: „*Mengkristallen van Natriumnitraat met Kaliumnitraat en van Natriumnitraat met Zilvernitraat*" en doet daaromtrent de volgende mededeeling.

Dit onderzoek is eene derde bijdrage tot de kennis der verschijnselen, die zich voordoen bij de stolling van gesmolten mengsels van twee stoffen tot mengkristallen en bij de omzetting van die mengkristallen in eene andere modificatie.

Wat het stelsel $NaNO_3 + KNO_3$ betreft, hiervan werd alleen aangetoond, dat er mengkristallen reeds bij de stolling optreden; de grenzen waarbinnen deze mogelijk zijn, zijn echter zoo eng, dat opsporing van den juisten samenhang der omzettingsverschijnselen niet loonend scheen.

Het stelsel $NaNO_3 + AgNO_3$ vertoont een stoltype waarvan tot dusver geen voorbeeld bekend was. De smeltlijn stijgt van het smeltpunt van $AgNO_3$ (208,°6) tot dat van $NaNO_3$ (308°) voortdurend. Zij bestaat echter uit twee takken, AC en CB, die bij 217,°2 met een knik aan elkaar sluiten. Hoewel namelijk alle mengkristallen rhomboëdrisch zijn, is de mengingsreeks onderbroken en heeft bij 217°2 plotseling een overgang plaats van mengkristallen met 38 % Mol. $NaNO_3$ (E) tot die met 26 % (D). De smelt die met beide in evenwicht is, bevat 19.5 % Mol. $NaNO_3$ (C).

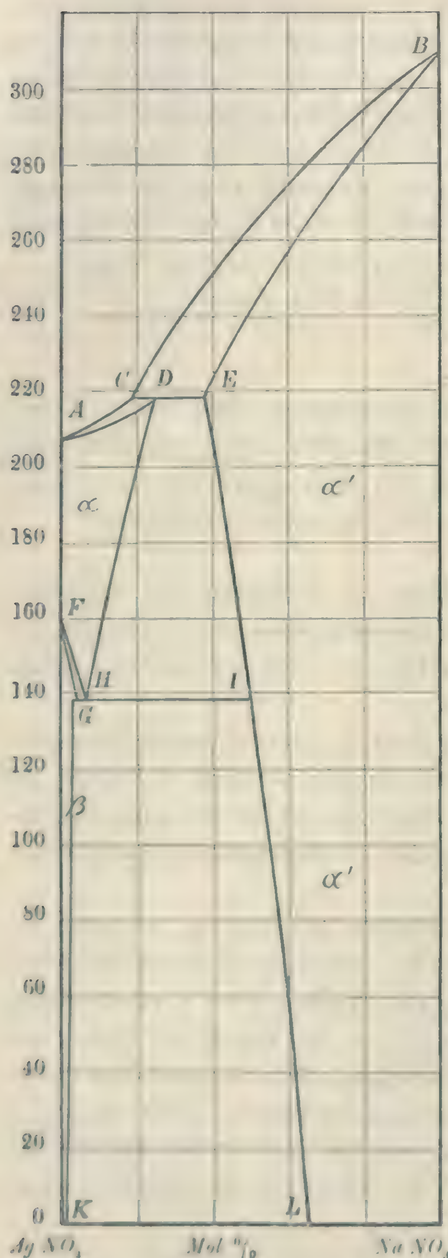
Bij afkoeling geschiedt bij 217° de volgende omzetting:



smelt C + kristallen $E \rightarrow$ kristallen D.

Deze temperatuur heeft alle kenmerken van een overgangspunt.

De punten der lijnen EB en AD geven de samenstelling der mengkristallen aan, die zich afzetten uit eene smelt, wier samenstelling aangegeven wordt door punten op de lijnen CB en AC, gelegen bij dezelfde temperatuur.



Beneden AD bestaat eene reeks homogene mengkristallen van $0-26\ {}^0/_0$ $NaNO_3$, beneden EB eene dergelijke reeks van 38—100 $^0/_0$ $NaNO_3$.

De mengkristallen van 26 en 38 $^0/_0$ die bij 217° coëxisteeren, veranderen bij afkoeling geleidelijk hunne samenstelling en wel zoo, dat de grenzen waartusschen geene menging bestaat, verder uiteengaan, zoodat deze bij 138° geworden zijn: 4.2 en ongeveer 50 $^0/_0$ $NaNO_3$ (H en J). Het gebied der homogene mengkristallen wordt dus steeds kleiner.

Beneden 160° treedt in de zilverrijke reeks eene omzetting in, doordien de rhomboëdrische kristallen in rhombische veranderen. Van 160°, waar dit met zuiver $AgNO_3$ geschiedt, wordt deze temperatuur door bijmenging van $NaNO_3$ verlaagd.

Bij 138° is de omslagtemperatuur voor de zilverrijke grensmengkristallen bereikt.

Beneden 138° bestaan slechts zilverrijke rhombische kristallen met Na-rijke rhomboëdrische kristallen. Van laatstgenoemde is tot — 50° toe geen omzetting gevonden.

De menggrenzen der twee kristalsoorten beneden 138°, worden bij temperatuurverlaging steeds enger, zoodat zij bij 15° bedragen: $0-1{,}6\ {}^0/_0$ Mol. $NaNO_3$ en $64.4-100\ {}^0/_0$ $NaNO_3$. De samenstellingen der coëxisteerende grenskristallen zijn bepaald door hen nevens elkander uit geschikte oplossingen te doen afzetten.

De overgang der rhomboëdrische in rhombische kristallen op de lijnen FH en FG is bepaald met behulp van een luchtdilatometer.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM spreekt over: „*De natuur van het inactieve carvoxim.*"

Bij de voortzetting der onderzoekingen door den Heer ADRIANI omtrent de smelt- en stolverschijnselen bij mengsels van optische antipoden is ook het carvoxim in onderzoek genomen. Monsters van van *d*- en *l*-oxim werden ons verschaft door de vriendelijkheid van Prof. GOLDSCHMIDT te Heidelberg.

Tot dusver gold het inactieve carvoxim als eene racemische verbinding. Steun voor deze meening gaf het smeltpunt, hetwelk hooger ligt dan dat der actieve lichamen, en de dichtheid die grooter is (1.126 tegen 1.108).

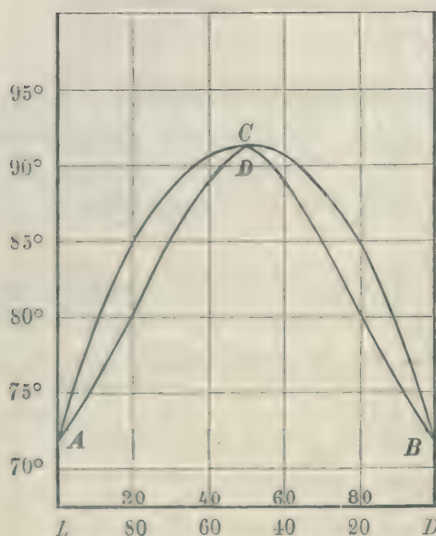
Het onderzoek der smelt- en stolpunten leerde het volgende:

Samenstelling der smelt.	Begin stolpunt.	Eind stolpunt.
100% *d* of *l*	72°	72°
99 〃 〃	72°4	—
98 〃 〃	73°0	—
95 〃 〃	75°4	73°
90 〃 〃	79°0	75°
80 〃 〃	84°6	80°
75 〃 〃	86°4	82°
70 〃 〃	88°2	85°
60 〃 〃	90°4	—
50 〃 〃	91°4	91°.4

Het resultaat dezer bepalingen wordt weergegeven in nevenstaande figuur. *ACB* is de lijn der beginstolpunten, *ADB* die der eindstolpunten. Allereerst zij opgemerkt dat de eerste lijn van de beide eindpunten af door toevoeging der tegengestelde actieve stof *onmiddellijk* stijgt.

Er is dus slechts ééne smeltlijn, derhalve moet de gestolde massa uit mengkristallen bestaan, en is de inactieve stof (50 pCt. *d* of *l*) geene racemische verbinding maar een pseudoracemisch mengkristal.

Evenwel ware het geval denkbaar, dat van *A* en *B* uit eerst een uiterst kleine daling optrad, die aan het experiment ontsnapt,



omdat bij zeer geringe concentratie van het tweede oxim de stijging reeds optreedt In zoodanig geval zou het inactieve oxim toch racemische verbinding zijn. Een eenvoudige proef kan echter beslissing geven. Voor het geval er racemische verbinding is moet de stolling van *alle* mengsels tusschen 0 en 50 pCt. *d* of *l* als eindpunt hebben de temperatuur van het eutectische punt, dat zich bevindt ter plaatse waar het kleine dalende lijntje, dat van *A* en *B* uit eerst zou optreden, de lijn voor de racemische verbinding ontmoet.

In ons geval zouden dus alle mengsels tusschen 0 en 50 pCt. een eindstolpunt hebben moeten toonen even beneden 72°.

De eindstolpunten, die met groote scherpte waar te nemen zijn, liggen echter op de lijn *ADB* en verschuiven dus geleidelijk met de concentratie.

Voor sommige concentraties werd dit eindpunt bepaald door de waarneming van den gang der afkoeling in een bad van constante temperatuur als functie van den tijd. Hierdoor is zeer scherp vast te stellen op welk oogenblik en dus ook bij welke temperatuur de stolling volkomen is.

De kromme *ADB* bevestigt de meening, dat bij de stolling over het geheele concentratiegebied mengkristallen optreden.

In de derde plaats is dit bevestigd door de analyse van kristallen welke zich afgezet hadden uit eene smelt met 20 pCt. *l*-oxim. Ware de lijn *ACB* de smeltlijn eener racemische verbinding, zoo moest zich uit de smelt deze verbinding afzetten; vormen zich mengkristallen dan moesten deze de samenstelling hebben, beantwoordende aan dat punt der lijn *DB* hetwelk op dezelfde horizontale lijn ligt als het punt van *CB* dat beantwoordt aan 20 pCt. *l*-oxim.

Gevonden werd 32 pCt. *l*-oxim in de vaste massa van 0.69 gram, die zich afgezet had uit 7 gram smelt van 21.7 pCt. De samenstelling der vaste massa werd door polarisatie bepaald en gecorrigeerd voor de moederloog die zich nog daartusschen bevond. De hoeveelheid hiervan werd afgeleid door toevoegen van eenig $CHBr_3$ en eene Br-bepaling in smelt en afgezogen kristallen. De uitkomst stemt zeer goed met de ligging der lijn *DB*, zooals deze uit de eindstolpunten was afgeleid.

Niet alleen dat wij dus eene continue reeks mengkristallen verkrijgen bij stolling, maar bovendien hebben wij hier het eerste voorbeeld van eene zoodanige reeks die een maximumsmeltpunt vertoont, hetwelk natuurlijker wijze bij 50 pCt. gelegen is. In overeenstemming met de theorie is hier de samenstelling van smelt en mengkristallen dezelfde en dus het stollingsinterval nul.

Door dit voorbeeld wordt tevens bevestigd het door mij geuite vermoeden, dat zelfs bij mengkristallen van optische antipoden de gelijkheid der smeltpunten, welke door KIPPING en POPE verwacht werd, niet behoeft te bestaan.

Het verdient de aandacht dat, evenals racemische verbindingen, die grootere dichtheid hebben dan hunne actieve componenten, een hooger smeltpunt vertoonen, deze regel ook voor mengkristallen geldig schijnt; indien namelijk het verschil in densiteit dat bij gewone temperatuur is waargenomen ook in de buurt der smeltpunten nog bestaat. Vermoedelijk zal dit, althans qualitatief, wel hetzelfde blijven.

De mogelijkheid zou nog bestaan, dat de carvoximen na stolling mengkristallen vormden, maar bij verdere daling der temperatuur geheel of gedeeltelijk overgingen in racemische verbinding.

Tusschen 10° en 90° kon echter bij een inactief mengsel met den dilatometer geene aanduiding van dergelijken overgang gevonden worden.

Dat ook bij lagere temperatuur het inactieve oxim — bijv. het uit oplossing verkregene — mengkristal en geene verbinding is, wordt gesteund door de groote krystallografische overeenkomst tusschen de inactieve en de actieve kristallen, die BEYER waargenomen heeft (Zeits. Krystall. 18, 296, 1890).

Bij deze soort mengkristallen zou dus niet doorgaan de dichtheidsregel van RETGERS.

Scheikunde. — De Heer BEHRENS doet eene mededeeling: „*Over Isomorphie van Goud- en Kwikverbindingen.*"

Reeds in 1894 heb ik op de overeenstemming in het bedrag der thiocyanaten van goud en kwik gewezen (Manual of Microchemical Analysis, § 26, c.). Het onderwerp heeft in dit jaar weder mijne aandacht getrokken, en daar de vorming van mengkristallen niet met voldoende nauwkeurigheid kon nagegaan worden, heb ik de halogeenverbindingen in het bereik van het onderzoek getrokken. Hierbij werden uit gemengde oplossingen van kwikdichloride en goudtrichloride door toevoeging van thallochloride, caesiumchloride

15

en rubidiumchloride serieën van mengkristallen verkregen, en evenzoo van de analoge bromiumverbindingen. De vorming der mengkristallen heeft zeer gemakkelijk plaats met thallochloride, moeielijker met caesiumchloride en rubidiumchloride. Wordt een weinig alkohol (ongeveer 10 pCt.) toegevoegd, zoo verandert de kleur der vloeistof (vooral in de oplossing der bromides goed waar te nemen) en de vorming van mengkristallen wordt verhaast en verder doorgedreven, zoodat onder deze omstandigheden zeer volledige serieën kunnen verkregen worden. Het optreden van thalliumtrichloried naast mengkristallen der thalloverbindingen (indien geen alkohol toegevoegd werd) maakt het waarschijnlijk, dat de alkohol chloor en bromium opneemt, terwijl gouddichloride (resp. bromide) naast kwikdichloride of dibromide in de mengkristallen wordt vastgelegd. Zonder tusschenkomst van alkohol zullen de weinig stabiele trichlorides of tribromides van caesium en rubidium ontstaan. Een kwantitatief onderzoek, dat de juistheid dezer veronderstellingen moet toetsen, zal in het scheikundig laboratorium der Polytechnische school onder handen genomen worden. Ten slotte zij nog aangestipt, dat mengkristallen van caesiumbromoauraat met caesiumbromomercuraat zich door geringe oplosbaarheid en sterk in het oog loopende kleur tot mikrochemische opsporing van goud leenen. De gele kleur is nog goed waar te nemen, wanneer de kristallen vijftig deelen kwik op een deel goud bevatten.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^0. 53 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. E. VAN EVERDINGEN Jr., „*Het verschijnsel van* HALL *en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen*". I.

1. In de Verslagen der Vergaderingen van 21 April '97, p. 500 en 26 Juni '97, p. 74 werd met een enkel woord melding gemaakt van metingen over bovengenoemde onderwerpen. Uitvoeriger werden deze beschreven in Hoofdstuk VII van mijn dissertatie. Op dat tijdstip konden die metingen echter niet zeer nauwkeurig zijn, omdat voor het bereiken van de lage temperaturen, in verband met de tegen de inrichting van het cryogeen laboratorium ingebrachte bezwaren, niet voldoende gebruik gemaakt kon worden van vloeibaar gemaakte gassen. Ik behielp mij dus met een mengsel van vast koolzuur en alcohol; daarbij bleef echter de temperatuur slechts korten tijd constant, terwijl de juiste waarde ervan niet kon worden opgegeven.

Thans heb ik de onderzoekingen weer opgenomen, en ik kan reeds eenige cijfers mededeelen, verkregen met behulp van een bad van kokend stikstofoxydule, dus bij een temperatuur van ongeveer —90°.

2. *Het vloeistofbad.* Twee verschillende vormen van het vat voor het vloeibare gas werden aangewend.

De eerste bestond eenvoudig uit een zeer nauw vacuumglas, uitwendig 33 mM., inwendig 21 mM., hoog ± 35 cM. Dit werd tot twee derden van de hoogte met vloeibaar stikstofoxydule gevuld met behulp van de in vast koolzuur gepakte spiraal, beschreven in Mededeeling N⁰. 51 § 4 [1]). Vervolgens werd het tusschen de polen van den electromagneet opgesteld. Het toestelletje waarmede de proef genomen moest worden kon reeds van te voren in het vacuumglas geplaatst worden, in welk geval later alleen de noodige geleidende verbindingen tot stand gebracht moesten worden; meestal echter werd het, geheel gereed voor de proef, in het vacuumglas neergelaten, nadat dit tusschen de polen was geplaatst.

Een enkele vulling, waarbij in 't geheel ± 0,4 Kg. stikstofoxydule uit de bus verbruikt werd, was voldoende om gedurende meer dan twee uren het meet-apparaat ondergedompeld te houden. Een bezwaar van dit model echter is de groote tusschenruimte tusschen de polen, die ook bij dit nauwe vacuumglas nog vereischt wordt, en een beletsel vormt voor het bereiken van eenigszins belangrijke veldsterkten.

Om aan dit bezwaar te gemoet te komen, werd een tweede model zonder vacuumwand [2]) ontworpen, waarvan fig. 1 een schets te zien geeft. Het eigenlijke vloeistofvat bestaat uit een cylindrisch houten bakje *a*, in welks bodem een bakje van geperst papier *b* met ovale doorsnede en houten bodem met lijm bevestigd is. Uitwendig zijn deze bakjes met schellak, inwendig met vischlijm bestreken. Om het papier, ± 3/4 mM. dik, is katoendraad gewonden tot een laag van eveneens ± 3/4 m.M.; terwijl de binnenmaat 12 m.M. is op de wijdste plaats, blijft zoodoende de buitenmaat beperkt tot hoogstens 15 mM. Aan het bakje *a* is met den conischen caoutchouc ring *c* de glazen buis *d* verbonden, die bovenaan nauwer uitloopt. Hierop past de koperen **T**-buis *e*, welke door een caoutchouc-buis *f* ermede verbonden is. Door den caoutchouc-stop *g* gaan 4 glazen buizen $h_1, \ldots h_4$, waardoor de geleidingsdraden voor den meettoestel gevoerd worden. Voor het afschenken van het verdichte gas is door de zijbuis van *e*

---

[1]) Verslag der Vergadering 30 September '99, p. 135. Comm. N⁰. 51.

[2]) Ook bij de ethyleen-kookflesch wordt (Med. N⁰. 14. Versl. Dec. '94, p. 172) het verdichte gas alleen door luchtlagen en wolomhulling voldoende tegen warmtetoevoer beschermd.

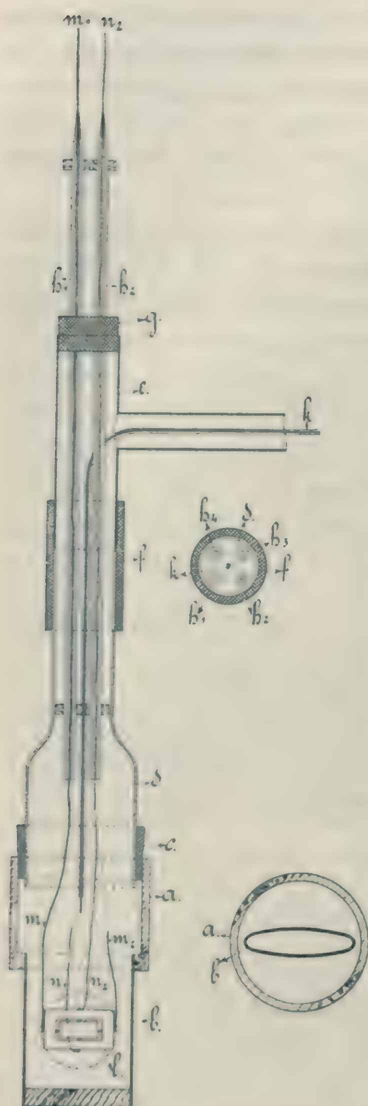


Fig. 1.

een stalen capillair *k* gevoerd, bekleed met een caoutchouc buisje; deze wordt gekoppeld aan de reeds vermelde condensatie-spiraal.

Indien men het verdampende gas wil opvangen, kunnen alle verbindingen gemakkelijk luchtdicht gemaakt worden; de glazen buizen zijn daartoe van boven nauw uitgetrokken en de draden kunnen daar ingekit worden. Aan de zijbuis van *e* kunnen dan verbindingen, voerende naar een pomp of gaszak aangebracht worden.

Het T-stuk *e* past ook op het boven beschreven vacuumglas, en kan dienen, om dit af te sluiten. Bij voortgezet onderzoek zal dit noodig zijn; tot nog toe leverde het echter geen bezwaar op de beide vloeistofbaden open te laten en het gas te laten ontsnappen.

Bij de hieronder vermelde waarneming van het HALL-effect in een electrolytisch plaatje werd het bakje *a*, nadat een eerste kleinere hoeveelheid vloeistof verdampt was, ongeveer half gevuld. Het duurde ruim een uur, eer de vloeistofspiegel tot de opening van *b* gedaald was. Voor deze vullingen was ± 0,7 K.G. stikstofoxydule gebruikt. De ruimte tusschen de bakjes *a* en *b*, de poolstukken en de klossen van den magneet was hierbij geheel met wol gevuld.

3. *Het* HALL-*effect bij electrolytisch bismuth.* Het plaatje is vervaardigd op de wijze beschreven in Mededeeling N°. 42. [1])

De waarnemingsmethode is dezelfde als bij alle vroegere metingen, en beschreven in Mededeeling N°. 26. [2]) De plaatjesdrager *l* is van eboniet.

[1]) Verslag van de Vergadering 25 Juni '98, p. 98. Comm. 42. p. 7.

[2]) Verslag van de Vergadering 30 Mei '96, p. 47. Comm. 26. p. 3.

De geleiddraden van den HALL-stroom n_1, n_2 zijn slechts 0,1 m.M. dik, opdat ze zoo weinig mogelijk warmte zullen toevoeren; de meerdere weerstand is geen bezwaar. De draden, die den hoofdstroom ($\pm$ 0,5 amp.) toevoeren m_1, m_2 zijn wat dikker gekozen, 0,25 m.M., omdat anders de grootere JOULE-warmteontwikkeling ruim zou opwegen tegen de geringere warmte-geleiding.

De volgende uitkomsten werden verkregen voor den coëfficient van HALL R en het product RM (M = magneetveld).

Temp.	MAGNEETVELD.											
	1300		2600		3900		5000		5800		8100	
	R	RM	R	RM	R	RM	R	RM	R	RM	R	RM
+ 15°	*11,2*	14,5	*10,9*	28,2	*10,0*	39,0	*9,4*	47,0	*9,1*	52,7	—	—
— 90°	*21,1*	27,4	—	—	*17,7*	69,0	—	—	*15,8*	91,4	*14,6*	118,0

(RM is uitgedrukt in de eenheid 1000 C. G. S.)

Voor alle veldsterkten is dus het HALL-effect toegenomen, het meest voor het zwakste veld. Deze laatste bijzonderheid werd vroeger (bij ander bismuth) ook voor temperaturen tusschen 20° en 100° opgemerkt. [1])

De HALL coëfficient bij — 90° in een veld van 1300 C. G. S. eenheden, 21,1, overtreft ver de hoogste vroeger gevonden waarde.

De in vroegere mededeelingen meermalen besproken vraag naar het bestaan van een maximum HALL-effect bij lage temperaturen wordt door deze metingen bij slechts twee temperaturen nog wel niet beslist, maar de sterke toename spreekt voor het tegendeel. Een meer beslist antwoord zal, naar ik hoop, spoedig verkregen worden door de herhaling dezer proef met een bad van vloeibare zuurstof.

De cijfers medegedeeld voor de temperatuur — 90° zijn nog niet geheel zeker, omdat de contactweerstanden aan de secundaire electroden gedurende de proef sterk toenamen. Wel werd de weerstand in de geleiding van den HALL-stroom eenige malen gedurende de waarnemingen gemeten, maar in de geïnterpoleerde waarde kan in sommige gevallen een fout van eenige percenten gebleven zijn. In 't vervolg hoop ik dit door een wijziging in de constructie van den plaatjesdrager te vermijden.

---

[1]) Verslag van de Vergadering 30 Mei '96, p. 5. Comm. N°. 26, p. 20.

4. *Magnetische weerstandstoename in verband met kristalrichting.* De waarnemingen, vroeger over dit onderwerp verricht bij een der zuiltjes (N°. 1) gesneden uit een kristalstuk, afkomstig van MERCK [1]), zijn thans herhaald bij — 90°. De waarnemingsmethode was dezelfde als beschreven in Mededeeling N°. 48. [2]) Het gebruik van het boven beschreven vacuumglas leverde juist in dit geval een bijzonder voordeel op, n.l. dat het zuiltje met het geheele raam, waarin het zich bevond, om zijn lengte-as, die verticaal was geplaatst, kon worden rondgedraaid. Op deze wijze kon men de magneetkrachtlijnen doen samenvallen met verschillende kristallografische richtingen, zonder iets aan de plaatsing der electroden enz. te veranderen. Deze gemakkelijke draaibaarheid had alleen het bezwaar, soms aanleiding te geven tot draaiingen onder de proeven. Voor nauwkeurige metingen zal het dus noodig zijn, aan het raampje een stevigen steel met index te bevestigen. De onderstaande uitkomsten worden dan ook alleen vermeld, omdat ze het overtuigende bewijs leveren dat de vroeger waargenomen verschillen in weerstandstoename bij verschillende standen van het zuiltje alleen veroorzaakt werden door de verandering van den hoek tusschen de krachtlijnen en de kristallografische richtingen.

In de onderstaande tabel wordt met I aangeduid de stand waarin de richting van grootsten weerstand [3]) samenviel met de krachtlijnen, met II de stand waarin deze richting loodrecht op de krachtlijnen was.

Weerstandstoename in %.

Temp.	MAGNEETVELD			
	2650		3800	
	I	II	I	II
27°	1,3	3,2	2,2	5,8
— 90°	2,8	8,7	4,3	13,7

Ter vergelijking diene, dat vroeger, bij een temperatuur van ± 15° en in een veld van 7700 C. G. S. eenheden gevonden werd voor de toename

bij I 6,5 bij II 14,9.

1) Verslag van de Vergadering 21 April '97, p. 498. Comm. N°. 37, p. 13.
2) Verslag van de Vergadering 25 Maart '99, p. 486. Comm. N°. 48, p. 6.
3) Verslag van de Vergadering 21 April '97, p. 498. Comm. N°. 37. p. 13.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens Dr. G. BAKKER te Schiedam een opstel aan: „*Opmerking over de molekulaire potentiaalfunctie van* VAN DER WAALS".

In zijne „Thermodynamische Theorie der Capillariteit in de onderstelling van continue dichtheidsverandering" vindt VAN DER WAALS voor de potentiaal van twee stoffelijke punten op een afstand r van elkander verwijderd de uitdrukking

$$P = C - f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

waarin C, f en λ de konstanten voorstellen.

Later [1]) heeft VAN DER WAALS eene merkwaardige eigenschap van die functie aangetoond. Hij vond dat, afgezien van een factor, afhankelijk van den straal, de potentiaal van een homogenen bol tengevolge van bedoelde functie voor een punt er buiten op dezelfde wijze door den afstand van het punt tot aan het middelpunt des bols bepaald werd alsof de geheele massa in het middelpunt geconcentreerd ware.

Wegens het groote gewicht van zulk eene functie, zoowel praktisch als theoretisch, voor eene theorie van gassen en vloeistoffen, welke bolvormige molekulen onderstelt (waardoor de potentieele energie op eenvoudige wijze door de configuratie der molekule-centra zou kunnen worden aangegeven) heb ik mij de vraag gesteld of er meer potentiaalfuncties zijn, die genoemde eigenschap bezitten. Als antwoord vond ik de algemeene functie:

$$\varphi(r) = \frac{A\,e^{-qr}}{r} + \frac{B\,e^{qr}}{r} + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin A en B willekeurige positieve of negatieve konstanten zijn, terwijl voor eene bolvormige schaal de factor op de volgende wijze van den straal afhangt:

$$F(R) = \frac{e^{qR} - e^{-qR}}{2qR}\,.$$

Bepaalt men zich evenwel tot *aantrekkende* krachten, welke met den afstand afnemen dan wordt de *meest algemeene* functie de VAN

---

1) Zie „Zeitschrift für physikalische Chemie", XIII, 4, Seite 720, 1894.

DER WAALS'sche:

$$\varphi(r) = C - \frac{f e^{-qr}}{r} .$$

Indien een bolvormige (homogene) massa voor bedoelde potentiaalfunctie de bovengenoemde eigenschap krijgt, zoo zal dit ook het geval zijn met een bolvormige schaal *en omgekeerd.*

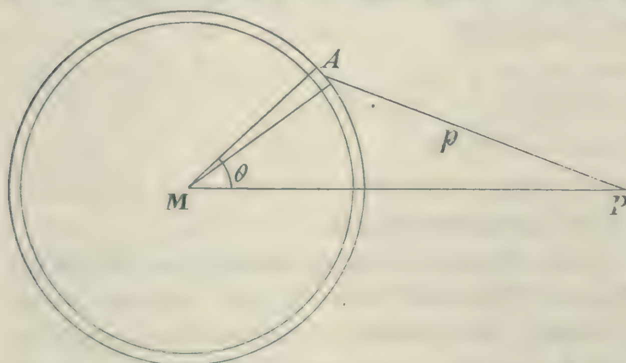


Fig. 1.

Zij R de straal van eene bolvormige schaal, welke oneindig dun gedacht wordt, P het punt waarop de schaal werkt, dR de dikte en M het middelpunt der schaal.

Denken we ons een kegel, met een oneindig kleine opening $d\omega$, waarvan de top in M ligt, dan zal die kegel uit de schaal een stuk $R^2\, dR\, d\omega$ snijden. Is ϱ de dichtheid, zoo wordt de massa van het element in A : $R^2\, dR\, d\omega\, \varrho$. Stelt $\varphi(r)$ de vorm der potentiaalfunctie voor, dan wordt dus het arbeidsvermogen van plaats van een massa eenheid in P ten opzichte van het element in A : $R^2\, dR\, d\omega\, \varrho\, \varphi(p)$, wanneer p de afstand tusschen A en P voorstelt.

Draaien we de figuur om MP als as, zoo beschrijft het element in A een ring, zoo dat $\int d\omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$; waarbij θ hoek AMP aanduidt. Ten opzichte van den ring wordt dus de potentieele energie in P:

$$2\pi R^2\, dR \sin\theta\, d\theta\, \varrho\, \varphi(p) = -\, 2\pi R^2\, dR\, d\cos\theta\, \varrho\, \varphi(p) .$$

Nu is $p^2 = R^2 + r^2 - 2\, Rr\cos\theta$, waarin $r = MP$, derhalve

$$2\, p\, dp = -\, 2\, Rr\, d\cos\theta .$$

De uitdrukking voor de potentieele energie wordt dus:

$$\varrho\, \frac{2\pi R^2\, d R}{R r}\, p\, dp\, \varphi(p)$$

of, omdat $4\pi R^2\, dR\, \varrho$ de massa der schaal voorstelt:

$$\frac{1}{2}\, \frac{M}{Rr}\, p\, \varphi(p)\, dp .$$

De integratie over de geheele schaal geeft:

$$\frac{1}{2}\,\frac{M}{Rr}\int_{r-R}^{r+R} p\,\varphi(p)\,dp\ .$$

De vergelijking

$$\frac{1}{2}\,\frac{M}{Rr}\int_{r-R}^{r+R} p\,\varphi(p)\,dp = \mathrm{F}(R)\,M\,\varphi(r) + F(R)\,M\ ,$$

waarin $\mathrm{F}(R)$ de genoemde coëfficiënten en $F(R)$ een eveneens te bepalen functie van R voorstelt, geeft ons dus *op eene absolute konstante na* de *potentiaal*functie, welke behoort bij eene *kracht*, die op de gevraagde wijze werkt.

Schrijven we:

$$\int_{r-R}^{r+R} p\,\varphi(p)\,dp = 2\,Rr\,\mathrm{F}(R)\,\varphi(r) + 2\,Rr\,F(R)\quad .\ .\ .\quad (a)$$

Wanneer we deze identiteit tweemaal naar r en evenzoo tweemaal naar R differentieeren en $\int r\,\varphi(r)\,dr = \psi(r)$ stellen, zoo krijgen we:

$$\psi''(r+R) - \psi''(r-R) = 4\,R\,\mathrm{F}(R)\,\varphi'(r) + 2\,Rr\,F(R)\,\varphi''(r)$$

en

$$\psi''(r+R) - \psi''(r-R) = 4\,r\,\varphi(r)\,\mathrm{F}'(R) + 2\,Rr\,\varphi(r)\,\mathrm{F}''(R) + \\ + 4\,r\,F'(R) + 2\,Rr\,F''(R)\ .$$

De linker leden dezer vergelijkingen zijn dezelfde, dus ook:

$$2\,R\,\mathrm{F}(R)\,\varphi'(r) + Rr\,\mathrm{F}(R)\,\varphi''(r) = 2\,r\,\varphi(r)\,\mathrm{F}'(R) + \\ + Rr\,\varphi(r)\,\mathrm{F}''(R) + 2\,r\,F'(R) + Rr\,F''(R)$$

of

$$\frac{2\,\varphi'(r) + r\,\varphi''(r)}{r\,\varphi(r)} = \frac{2\,\mathrm{F}'(R) + R\,\mathrm{F}''(R)}{R\,\mathrm{F}(R)} + \frac{1}{\varphi(r)}\ \frac{2\,F'(R) + R\,F''(R)}{R\,\mathrm{F}(R)}\ .$$

Omdat r en R onafhankelijke grootheden zijn, is ook afzonderlijk:

$$1 \ldots . \frac{2\,F'(R) + R\,F''(R)}{R\,F(R)} = C_1,$$ waarin C_1 een absolute konstante

$$2 \ldots . \frac{2\,F'(R) + R\,F''(R)}{R\,F(R)} = C_2$$ evenzoo absoluut konstant

en $$3 \ldots . \frac{2\,\varphi'(r) + r\,\varphi''(r)}{r\,\varphi(r)} = C_1 + \frac{C_2}{\varphi(r)}\,.$$

Vergelijking 3 zal door hare oplossing de algemeene vorm voor de gevraagde potentiaalfunctie geven.

Schrijven we $r = x$ en $\varphi(r) = y$. De laatste vergelijking wordt daardoor:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x}\,\frac{dy}{dx} - C_1 y = C_2 \quad \ldots \ldots \ldots (4)$$

of ook

$$x\,\frac{d^2y}{dx^2} + 2\,\frac{dy}{dx} = C_1\,xy + C_2\,x$$

of

$$\frac{d^2\left(xy + \frac{C_2}{C_1}\,x\right)}{dx^2} - C_1\left(xy + \frac{C_2}{C_1}\,x\right) = 0\,.$$

Deze vergelijking heeft, naar gelang C_1 positief of negatief is, als oplossingen:

$$xy + \frac{C_2}{C_1}\,x = Ae^{-x\sqrt{C_1}} + Be^{x\sqrt{C_1}}$$

of

$$xy + \frac{C_2}{C_1}\,x = A_1 \sin\left(x\sqrt{-C_1} + \alpha\right)$$

waarin A, B, A_1 en α willekeurige konstanten zijn.

De potentiaalfunctie wordt dus:

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-r\sqrt{C_1}} + Be^{r\sqrt{C_1}}}{r} - \frac{C_2}{C_1} \quad \ldots \ldots (5)$$

of

$$\varphi(r) = \frac{A_1 \sin\left(r\sqrt{-C_1} + \alpha\right)}{r} - \frac{C_2}{C_1} \quad \ldots \ldots (6)$$

Stellen we in het eerste geval $C_1 = q^2$ en in het tweede geval $C_1 = -q^2$ dan worden de potentiaalfuncties:

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} - \frac{C_2}{q^2} \quad \text{(5a)}$$

of

$$\varphi(r) = \frac{A_1 \sin(qr + \alpha)}{r} - \frac{C_2}{q^2} \quad \text{(6a)}$$

Indien we ons bepalen tot functies, welke betrekking hebben op krachten, zooals ze in de Natuur voorkomen, zoo moet de tweede potentiaalfunctie uitgesloten worden en volgens eene boven gemaakte opmerking wordt dan de meest algemeene uitdrukking:

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} - \frac{C_2}{q^2} \quad \text{(5b)}$$

De factor $\mathrm{F}(R)$ wordt bepaald door vergelijking 1. Deze vergelijking wordt identiek met vergelijking 4, wanneer we daarin $C_2 = 0$ stellen. De algemeene oplossing wordt dus:

$$\mathrm{F}(R) = \frac{Me^{qR} + Ne^{-qR}}{R} \quad \text{(7)}$$

Voor de functie $F(R)$ geldt nu volgens vergelijking (2)

$$2F'(R) + RF''(R) = C_2\left(Me^{qR} + Ne^{-qR}\right)$$

Gemakkelijk vindt men:

$$RF(R) = \frac{C_2}{q^2}\left(Me^{qR} + Ne^{-qR}\right) + ER + D \quad \text{(8)}$$

waarin E en D konstanten voorstellen.

Door substitutie van de gevonden uitdrukkingen voor $\varphi(r)$, $\mathrm{F}(R)$ en $F(R)$ in vergelijking a vinden we de betrekkingen, welke er tusschen de konstanten moeten bestaan. Gemakkelijk zal men vinden:

$$M = \frac{1}{2q} \qquad N = -\frac{1}{2q}$$

Derhalve

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} - \frac{C_2}{q^2} \quad \text{(9)}$$

en

$$F(R) = \frac{e^{qR} - e^{-qR}}{2qR} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

De potentiaal voor een bolvormige schaal in het punt P (zie figuur 1) wordt dus [1]):

$$M\,F(R)\,\varphi(r) = M\,\frac{e^{qR} - e^{-qR}}{2qR} \times \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$$

Is ϱ de dichtheid, zoo is $4\pi R^2 dR\varrho = M$. Voor een geheelen bol krijgen we dus voor de potentiaal in een uitwendig gelegen punt:

$$4\pi\varrho\varphi(r)\int_0^R F(R)\,R^2\,dR = 4\pi\varrho\,\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{2qr}\int_0^R R\left(e^{qR} - e^{-qR}\right)dR =$$

$$= 2\pi\varrho\,\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{qr}\left\{\frac{1}{q}\left(R - \frac{1}{q}\right)e^{qR} + \frac{1}{q}\left(R + \frac{1}{q}\right)e^{-qR}\right\}$$

of, wanneer men $\frac{1}{q}$ door λ vervangt:

$$2\pi\varrho\lambda^2\,\frac{Ae^{-\frac{r}{\lambda}} + Be^{\frac{r}{\lambda}}}{r}\left\{(R-\lambda)\,e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda)\,e^{-\frac{R}{\lambda}}\right\}.$$

van der Waals vindt, uitgaande van de functie

$\varphi(r) = -f\,\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$: (Thermodynamische Theorie der Kapillar. Zeitschrift für phys. Chem. XIII, 4, 1894 bladz. 721)

$$P = -2\pi f\varrho\lambda^2\,\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}\left\{(R-\lambda)\,e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda)\,e^{-\frac{R}{\lambda}}\right\}.$$

De coëfficient is dus dezelfde als bij den meer algemeenen vorm der potentiaalfunctie. Neemt men in de algemeenere uitdrukking

---

[1]) De konstante der potentiaalfunctie $= 0$ gesteld.

$\varphi(r) = \frac{Ae^{-\frac{r}{\lambda}} + Be^{\frac{r}{\lambda}}}{r}$ voor $B = 0$ en $A = -f$, zoo krijgt men de VAN DER WAALS'sche functie.

De theorie der kapillariteit eischt krachten, welke afnemen met den afstand en aantrekkend werken. De laatste eisch geeft dus:

$$-\varphi'(r) \text{ negatief of } \varphi'(r) \text{ positief.}$$

Nu is:

$$\varphi'(r) = -\frac{Ae^{-\frac{r}{\lambda}} + Be^{\frac{r}{\lambda}}}{r^2} + \frac{-Ae^{-\frac{r}{\lambda}} + Be^{\frac{r}{\lambda}}}{\lambda r}$$

Dus:

$$Ae^{-\frac{r}{\lambda}}\left(1 + \frac{r}{\lambda}\right) < Be^{\frac{r}{\lambda}}\left(-1 + \frac{r}{\lambda}\right)$$

voor alle positieve waarden van r.

Kiezen we $r = \lambda$ dan komt er:

$$\frac{2A}{e} < Be \times 0$$

waaruit volgt dat A negatief moet zijn. Stel $A = -f$, waarin dus f een positief getal voorstelt, dan wordt de voorlaatste ongelijkheid:

$$-fe^{-\frac{r}{\lambda}}\left(1 + \frac{r}{\lambda}\right) < Be^{\frac{r}{\lambda}}\left(\frac{r}{\lambda} - 1\right)$$

of

$$-f\frac{\frac{1}{r} + \frac{1}{\lambda}}{\frac{1}{r} + \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{1.2}\frac{r}{\lambda^2} + \frac{1}{1.2.3}\frac{r^2}{\lambda^3} + \ldots} < Be^{\frac{r}{\lambda}}\left(\frac{r}{\lambda} - 1\right)$$

Voor steeds grootere waarden van r nadert het linker lid tot nul en de coëfficient van B wordt oneindig groot. Derhalve (symbolisch)

$$-0 < B \times \infty$$

B kan dus niet negatief zijn.

De eerste eisch geeft:

$$\frac{d\,\varphi'(r)}{dr} < 0$$

of

$$\frac{-2fe^{-\frac{r}{\lambda}}+2Be^{\frac{r}{\lambda}}}{r^3}-\frac{fe^{-\frac{r}{\lambda}}+Be^{\frac{r}{\lambda}}}{\lambda r^2}-\frac{fe^{-\frac{r}{\lambda}}+Be^{\frac{r}{\lambda}}}{\lambda r^2}+\frac{-fe^{-\frac{r}{\lambda}}+Be^{\frac{r}{\lambda}}}{\lambda^2 r}<0$$

of

$$B\left\{\lambda^2+(\lambda-r)^2\right\}e^{\frac{r}{\lambda}}<f\left\{\lambda^2+(\lambda+r)^2\right\}e^{-\frac{r}{\lambda}}$$

(A is vervangen door $-f$).

Neemt men r steeds grooter zoo wordt het linkerlid onbepaald groot, terwijl het rechterlid onbepaald klein wordt.

Derhalve symbolisch

$$B\times+\infty<f\times+0.$$

B kan dus niet positief zijn.

Daar nu B noch negatief, noch positief kan zijn is dus $B=0$.

De functie van VAN DER WAALS is dus de meest algemeene functie, welke aan de eischen der kapillariteitstheorie voldoet en de bovenbedoelde eigenschap bezit.

Naar aanleiding van een schrijven over het hier behandelde onderwerp waren de heeren VAN DER WAALS en KORTEWEG zoo vriendelijk mij opmerkzaam te maken op het werk van Dr. C. NEUMANN: „Allgemeine Untersuchungen über das NEWTON'sche Princip der Fernwirkungen mit besonderer Rücksicht auf die elektrischen Wirkungen" Leipzig B. G. TEUBNER, 1896.

Het voornaamste vraagstuk door den schrijver behandeld is het volgende:

Welken vorm moet de potentiaalfunctie van elektrisch agens, over verschillende geleiders verspreid, hebben, opdat er een electrostatisch evenwicht bestaan kan. (De mogelijkheid van zulk een evenwicht wordt als axioma voorop gesteld).

Als meest algemeene potentiaalfunctie vindt NEUMANN:

$$\varphi(r)=\frac{Ae^{-\alpha r}}{r}+\frac{Be^{-\beta r}}{r}+\frac{Ce^{-\gamma r}}{r}+\ldots$$

α, β, γ . . . A, B en C zijn dan onbekende positieve of negatieve grootheden.

Daarna wordt nagegaan aan welke eischen die grootheden moeten voldoen, opdat ze een waarborg voor het evenwicht geven. Het resultaat is dan vervat in deze stelling:

„Es sei gegeben irgend ein System von Conductoren und Isolatoren. Jeder Isolator sei mit einer *festen* electrischen Vertheilung in

seinem Innern, und zugleich mit einer *festen* electrischen Belegung an seiner Oberfläche versehen. Andererseits sei jeder Conductor entweder zur Erde abgeleitet, oder aber isolirt und mit einer gegebenen Elektricitätsmenge geladen.

Alsdann wird für dieses System, unter Zugrundelegung der Potentiaalfunction:

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-\alpha r}}{r} + \frac{Be^{-\beta r}}{r} + \frac{Ce^{-\gamma r}}{r} + \ldots .$$

stets ein elektrischer Gleichgewichtszustand existiren, falls nur die Constanten α, β, γ ... alle *positiv*, und die Constanten A, B, C ... alle von *einerlei* Vorzeichen sind.

Zu diesen Bedingungen wird offenbar für den besondern Fall, dass die Reihe ins Unendliche fortschreitet, noch die hinzuzufügen sein, dass die Reihe convergirt, sowie auch die, dass Integral

$$\int \varphi(r)\, \varepsilon\, d\tau$$

$\{\varepsilon =$ ruimte dichtheid, en $d\tau =$ ruimte element$\}$

einen bestimmten Sinn habe.

In het bizonder geval dat men zich bepaalt tot den eersten term en dus de potentiaal den vorm $\varphi(r) = \frac{Ae^{-\alpha r}}{r}$ aanneemt, is dus de functie niets anders dan de potentiaalfunctie van VAN DER WAALS $\left(A = -f \text{ en } \alpha = \frac{1}{\lambda}\right)$.

NEUMANN toont voor dit geval de eigenschap aan, welke VAN DER WAALS ook gevonden heeft voor zijn potentiaalfunctie (Zeitschrift für phys. Chemie XIII, 4, 1894, bladz. 721). Hij drukt zijn stelling aldus uit:

Die Einwirkung einer homogenen materiellen Kugelfläche auf *äussere* Punkte wird, bei Zugrundelegung des Gesetzes:

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-\alpha r}}{r}$$

genau dieselbe sein, als rührte sie her von einem einzigen im Centrum der Fläche befindlichen materiellen Punkt.

Und zwar hat die Masse M dieses der gegebenen Fläche äquivalenten materiellen Punktes den Werth:

$$\mathrm{M} = M \frac{e^{\alpha R} - e^{-\alpha R}}{2\, d\, R} = M \left(1 - \frac{(\alpha\, R)^2}{\pi\, 3} + \frac{(\alpha\, R)^4}{\pi\, 5} + \ldots\right)^{1)}$$

wo M die Gesammtmasse der gegebenen Fläche, und R den Radius derselben bezeichnet. Es ist mithin:

$$\mathrm{M} \geqq M$$

und zwar wird der Fall $\mathrm{M} = M$ nur dann eintreten, wenn die Constante α des Gesetzes $\varphi(r) = \frac{A e^{-\alpha r}}{r}$ verschwindet, jenes Gesetz also in das NEWTON'sche Gesetz sich verwandelt.

Verder wordt nog opgemerkt dat als men als potentiaal de algemeene functie

$$\varphi(r) = \frac{A\, e^{-\alpha r}}{r} + \frac{B\, e^{-\beta r}}{r} + \frac{C\, e^{-\gamma r}}{r} +$$

neemt, een homogene bolvormige schaal op een punt er buiten wederom werkt alsof in het middelpunt de massa:

$$\mathrm{M} = M \left\{ \frac{e^{\alpha R} - e^{-\alpha R}}{2\, \alpha\, R} + \frac{e^{\beta R} - e^{-\beta R}}{2\, \beta\, R} + \ldots \right\}$$

aanwezig was.

Hierbij moet ik er op wijzen dat deze stelling niet van denzelfden aard is, als de door VAN DER WAALS voor de functie $\varphi(r) = \frac{A e^{-\alpha r}}{r}$ bewezene. In dat geval nl. moet men door eenvoudige vermenigvuldiging van de potentiaalfunctie met een factor, welke van den straal van de schaal afhangt, de potentiaal in het bedoelde punt kunnen vinden. Dit is niet het geval bij de algemeene functie als boven.

Elke *term* van de functie $\varphi(r)$ moet nu met den overeenkomstigen coëfficient vermenigvuldigd worden om de totale potentiaal te krijgen. Het blijft dus een superpositie van verschillende potentialen.

De door mij behandelde vraag, hoe moet de potentiaalfunctie zijn, opdat een bolvormige schaal naar buiten werkt alsof, afgezien van een coëfficient, de massa zich in het middelpunt bevindt, wordt niet gesteld.

---

1) $\pi(n) = 1.2.3 \ldots n$ = GAUSS'sche Functie.

De tweede vraag, welke ik heb trachten te beantwoorden is deze: Bestaat er een potentiaalfunctie, welke de zooeven bedoelde eigenschap bezit, terwijl ze voor een punt binnen de schaal standvastig is?

Voor de potentiaal van een bolvormige schaal in een punt er buiten hebben we gevonden:

$$\frac{1}{2}\,\frac{M}{Rr}\int_{r-R}^{r+R} p\,\varphi(p)\,dp \qquad \varphi = \text{potentiaalfunctie.}$$

Voor een punt *binnen* de schaal zouden we gekregen hebben:

$$\frac{1}{2}\,\frac{M}{Rr}\int_{R-r}^{R+r} p\,\varphi(p)\,dp\ .$$

Stellen we wederom $\int r\,\varphi(r)\,dr = \psi(r)$ dan komt er

$$V = \frac{M}{2\,Rr}\left\{\psi(R+r) - \psi(R-r)\right\}.$$

De algemeene vorm voor de potentiaalfunctie, welke aan den eersten eisch voldoet was:

$$\varphi(r) = \frac{A\,e^{-qr}}{r} + \frac{B\,e^{qr}}{r} + C\ .$$

A, B, C en q zijn willekeurige konstanten, terwijl de massa-coëfficient alleen van q afhangt. De vraag is nu, kunnen we die konstanten zoo kiezen dat de potentiaal van een bolvormige schaal met den straal R, voor punten binnen de schaal gelegen, standvastig wordt?

$$\psi(r) = \int r\,\varphi(r)\,dr = \int (A\,e^{-qr} + B\,e^{qr} + Cr)\,dr =$$

$$= -\frac{A}{q}e^{-qr} + \frac{B}{q}e^{qr} + \frac{1}{2}\,Cr^2.$$

Derhalve

$$V = \frac{M}{2\,Rr}\left\{-\frac{A}{q}\,e^{-q(R+r)} + \frac{B}{q}\,e^{q(R+r)} + \frac{1}{2}\,C(R+r)^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{A}{q}\,e^{-q(R-r)} - \frac{B}{q}\,e^{-q(R-r)} - \frac{1}{2}C(R-r)^2\right\}.$$

De uitdrukking moet nu onafhankelijk van r zijn. Gemakkelijk ziet men in dat men slechts $A = f e^{qR}$ en $B = -f e^{-qR}$ nemen moet om te krijgen (f = konstante):

$$V = \frac{M}{2\,Rr}\left\{ -\frac{f}{q} e^{-qr} - \frac{f}{q} e^{qr} + \frac{f}{q} e^{qr} + \frac{f}{q} e^{-qr} + 2\,C\,Rr \right\} = M\,.\,C$$

waardoor nu ook aan den tweeden eisch voldaan is.

De potentiaalfunctie wordt dus:

$$\varphi(r) = f e^{qR} \frac{e^{-qr}}{r} - f e^{-qR} \frac{e^{qr}}{r} + C\,.$$

Oppervlakkig beschouwd komen we nu in strijd met een stelling van LAPLACE, die zegt dat de wet van NEWTON de eenige krachtenwet is, welke aan den eisch voldoet, dat een bolvormige schaal geen kracht uitoefent op een punt er binnen. In werkelijkheid zegt deze stelling evenwel meer. De krachtenfunctie moet nl. deze eigenschap zonder verandering der konstante behouden, welken straal de bolvormige schaal ook hebbe. In het door ons behandelde geval is evenwel de straal van de schaal gegeven en in de potentiaalfunctie zijn dan ook konstanten ingevoerd, welke van den straal der schaal afhankelijk zijn.

Als oplossing van vergelijking (4) vonden we *twee* integralen. Hadden we functie (6a) in vergelijking a gesubstitueerd en op dezelfde wijze als boven de voorwaarden gezocht waaraan de verschillende coëfficiënten moeten voldoen, zoo zou men gevonden hebben dat $C = 0$ en verder $F(R) = \dfrac{\sin q\,R}{q\,R}$.

De potentiaal van een bolvormige schaal in het punt P wordt dus:

$$M \frac{\sin q\,R}{q\,R} \quad \frac{A_1 \sin(qr + \alpha)}{r}\ [1]\,.$$

Ofschoon de functie $\dfrac{A_1 \sin(qr+\alpha)}{r}$ voor de theorie der molekulaire krachten van geen belang is, heeft ze toch een andere merkwaardige physische beteekenis.

Door tweemaal te differentieeren naar x zal men gemakkelijk vinden:

[1] Voor $q = 0$ vindt men weder de potentiaal terug, welke men voor NEWTON'sche krachten zou vinden.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{A_1 \sin(qr+\alpha)}{r^3} + \frac{3\,A_1 \sin(qr+\alpha)\,x^2}{r^5} - \frac{3\,A_1\,q \cos(qr+\alpha)x^2}{r^4} +$$

$$+ \frac{A_1\,q \cos(qr+\alpha)}{r^2} - \frac{A_1\,q^2 \sin(qr+\alpha)\,x^2}{r^3}.$$

Evenzoo vindt men voor $\frac{d^2\varphi}{dy^2}$ en $\frac{d^2\varphi}{dz^2}$ overeenkomstige uitdrukkingen. Door samentelling zal men krijgen:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{A_1\,q^2 \sin(qr+\alpha)}{r} = -q^2\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Deze differentiaalvergelijking speelt, zooals bekend is, een groote rol in de theorie der warmtegeleiding. De gevonden functie is eene uitbreiding van de calorische potentiaal van MATHIEU.

Hadden we voor de eerst gevonden functie $\varphi(r) = \frac{A\,e^{-qr} + B\,e^{qr}}{r}$ het tweede differentiaalquotient naar x afgeleid, zoo zouden we gevonden hebben:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{A\,e^{-qr} + B\,e^{qr}}{r^3} + \frac{3\,q(A\,e^{-qr} - B\,e^{qr})x^2}{r^4} + \frac{3\,(A\,e^{-qr} + B\,e^{qr})\,x^2}{r^5} -$$

$$-\frac{q\,(A\,e^{-qr} - B\,e^{qr})}{r^2} + \frac{q^2\,(A\,e^{-qr} + B\,e^{qr})\,x^2}{r^3}.$$

Berekent men evenzoo de overeenkomstige uitdrukkingen voor $\frac{d^2\varphi}{dy^2}$ en $\frac{d^2\varphi}{dz^2}$, zoo vindt men door samentelling:

$$\nabla^2 \varphi = q^2\,\frac{A\,e^{-qr} + B\,e^{qr}}{r} = q^2\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

In het bijzonder geval dat $A = -\frac{1}{2q}$ en $B = \frac{1}{2q}$ blijkt het verband tusschen de beide vergelijkingen (11) en (12) zeer duidelijk. De functie $\varphi(r) = \frac{A\,e^{-qr} + B\,e^{qr}}{r}$ wordt dan: $\frac{e^{qr} - e^{-qr}}{2\,qr}$. Vervangt men nu q door $q\sqrt{-1}$ zoo wordt de laatste uitdrukking:

$$\frac{e^{qr\sqrt{-1}} - e^{-qr\sqrt{-1}}}{2\,qr\sqrt{-1}} = \frac{\sin qr}{qr}.$$

Deze functie is een bijzonder geval van de meer algemeene

$$\varphi(r) = \frac{A_1 \sin(qr + \alpha)}{r} . \quad A_1 = \frac{1}{q} \quad \text{en} \quad \alpha = 0 .$$

Door in vergelijking (12) q door $q\sqrt{-1}$ te vervangen, krijgt men vergelijking (11). Voor $q = 0$ gaan de beide vergelijkingen over in de bekende vergelijking

$$\nabla^2 = 0 .$$

Terwijl de functies

$$\varphi(r) = \frac{A\,e^{-qr} + B\,e^{qr}}{r} \quad \text{en} \quad \varphi(r) = \frac{A_1 \sin(qr + \alpha)}{r}$$

oplossingen zijn van twee *verschillende* partieele differentiaalvergelijkingen van de 2e orde, hebben we ze dus ook leeren kennen als gemeenschappelijke oplossingen van *hetzelfde* vraagstuk.

De partieele differentiaalvergelijking (12) hadden we ook op de volgende wijze kunnen afleiden:

$$\frac{A\,e^{-ar}}{r} = \frac{A}{r}\left(1 - qr + \frac{q^2 r^2}{\pi 2} - \frac{q^3 r^3}{\pi 3} + \ldots\right) =$$

$$= \frac{A}{r} - Aq + \frac{A\,q^2 r}{\pi 2} - \frac{A\,q^3 r^2}{\pi 3} + \ldots$$

en

$$\frac{B\,e^{qr}}{r} = \frac{B}{r}\left(1 + qr - \frac{q^2 r^3}{\pi 2} + \frac{q^3 r^3}{\pi 3} + \ldots\right) =$$

$$= \frac{B}{r} + Bq + \frac{B\,q^2 r}{\pi 2} + \frac{B\,q^3 r^2}{\pi 3} + \ldots$$

Derhalve:

$$\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} - \frac{A + B}{r} = q(B - A) + \frac{(A + B) q^2 r}{\pi 2} + \frac{(B - A)\, q^3 r^2}{\pi 3} + \ldots$$

Passen we op beide leden dezer vergelijking de operatie ∇^2 toe zoo vinden we

$$\nabla^2 \left\{ \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} \right\} = q^2 \left\{ \frac{A + B}{r} + (B - A)\, q + \frac{(A + B)\, q^2 r}{\pi 2} + \right\} =$$

$$= q^2 \, \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$$

Op eene dergelijke wijze kan ook vergelijking (11) aangetoond worden.

Omgekeerd kan men, wanneer $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, laten zien dat de oplossingen van de differentiaalvergelijkingen $\nabla^2 \varphi = \pm q^2 \varphi$ juist de functies geven, welke aan de door VAN DER WAALS voor de potentiaalfunctie $-f\frac{e^{-qr}}{r}$ gevonden eigenschap voldoen. We hebben nl.:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d\varphi}{dr}\frac{dr}{dx} \qquad \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{d^2\varphi}{dr^2}\left(\frac{dr}{dx}\right)^2 + \frac{d\varphi}{dr}\frac{d^2r}{dx^2}$$

en omdat $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$:

$$\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r} \qquad \frac{d^2r}{dx^2} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}$$

derhalve

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{d^2\varphi}{dr^2}\frac{x^2}{r^2} + \frac{d\varphi}{dr}\left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}\right)$$

Leidt men op dezelfde wijze de uitdrukkingen voor $\frac{d^2\varphi}{dy^2}$ en $\frac{d^2\varphi}{dz^2}$ af, zoo vindt men door samentelling:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = 0 \; .$$

De differentiaalvergelijkingen $\nabla^2 \varphi = \pm q^2 \varphi$ kunnen dus op de volgende wijze geschreven worden:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = \pm q^2 \varphi \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

Deze vergelijkingen ontstaan, wanneer men in vergelijking (4) voor C_1 respectievelijk $+q^2$ en $-q^2$ substitueert en $C_2 = 0$ stelt, en hiermede is aangetoond dat de oplossingen van (13) aan de bedoelde voorwaarde voldoen.

In een volgend stuk zij het mij vergund de beide volgende stellingen aan te toonen:

I. Wanneer in een ruimtegebied ϱ en v functies zijn van x, y en z, en v voldoet aan de volgende drie voorwaarden:

1e v en hare differentiaalquotiënten naar x, y en z zijn overal continu;

2e met uitzondering voor enkele punten of vlakken is in dat ruimtegebied

$$\frac{d^2v}{dx^2}+\frac{d^2v}{dy^2}+\frac{d^2v}{dz^2}=q^2v-4\pi(A+B)\varrho \;;$$

3e de produkten xv, yv, zv, $x^2\frac{dv}{dx}$, $y^2\frac{dv}{dx}$ en $z^2\frac{dv}{dz}$ worden nergens oneindig;

zoo is v de potentiaal met betrekking tot het punt x, y, z van een agens, waarvan de dichtheid ϱ is, terwijl de potentiaal-*functie* uitgedrukt wordt door

$$\varphi(r)=\frac{A\,e^{-qr}+B\,e^{qr}}{r}\;.$$

II. Gelden voor ϱ en v dezelfde voorwaarden als boven met die wijziging dat q^2 door $-q^2$ en $A+B$ door $A \sin\alpha$ vervangen wordt; zoo is v de potentiaal met betrekking tot het punt x, y, z van een agens, waarvan de dichtheid ϱ is, terwijl de potentiaal*functie* uitgedrukt wordt door

$$\varphi(r)=\frac{A\sin(qr+\alpha)}{r}\;.$$

Natuurkundige Aardrijkskunde. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Getij-constanten in de baaien van Telok-Betong en Sabang*".

I. *Telok-Betong.*

a. Van 23 April 1897 tot 22 April 1898 zijn in de *Lampong-baai*, op de reede van *Telok-Betong*, gelegen op 5° 27′ zuiderbreedte en 105° 16′ oosterlengte van Greenwich getij-waarnemingen verricht op de uren 8 en 10 v.m., middag, 2, 4 en 6 n.m.

Daar in *straat Sunda* het oceanisch getij geleidelijk moet overgaan in het zeer bijzondere régime van de *Java-zee*, liggen de cotidale lijnen hier, evenals in 't oosten der *Java-zee*, dicht bijeen, zoodat op korten afstand van elkander op twee plaatsen zeer verschillende getij-constanten kunnen gevonden worden.

Interpolatie naar tijd of intensiteit is dus hier niet mogelijk, een feit waaraan deze waarnemingen eene bijzondere waarde ontleenen,

daar zij eenig licht kunnen verspreiden over de wijze waarop de getij-golven zich voortplanten en met elkander interfereeren.

De observaties zijn verricht op verzoek van Majoor J. J. A. MULLER van den Generalen Staf, die eene zoo juist mogelijke bepaling van het gemiddeld niveau wenschelijk achtte ten behoeve der topografische opneming van *Zuid-Sumatra.*

b. De getij-constanten der partieële getijden M_2, O en N zijn berekend door rangschikking der waarnemingen op de bekende wijze; die der overige perioden zijn afgeleid direct uit de maandgemiddelden. Berekend zijn de getijden S_1, S_2, K_1, K_2, P, Sa en Ssa en de waarde van den gemiddelden stand van het water voor het geheele jaar, zoodat het probleem bestond in bepaling, op de eenvoudigste en voordeeligste wijze van 15 onbekenden uit 72 vergelijkingen.

De toepassing van de methode der kleinste quadraten zou veel te omslachtig en tijdroovend zijn en geene belooning vinden in grootere nauwkeurigheid der uitkomsten.

c. De constanten der getijden S_1 en S_2 benevens de waarde der totaalgemiddelde W zijn afgeleid uit de 6 vergelijkingen, geleverd door de uurgemiddelden, genomen over het geheele jaar.

Deze vergelijkingen kunnen voorgesteld worden door:

$$\left.\begin{array}{lll}
(1) & 8 \text{ vm.} = & W + S_1 \cos(300° - C_1) + S_2 \cos(240° - C_2) \\
(2) & 10 \text{ vm.} = & W + S_1 \cos(330° - C_1) + S_2 \cos(300° - C_2) \\
(3) & \text{middag} = & W + S_1 \cos C_1 + S_2 \cos C_2 \\
(4) & 2 \text{ nm.} = & W + S_1 \cos(30° - C_1) + S_2 \cos(60° - C_2) \\
(5) & 4 \text{ ,,} = & W + S_1 \cos(60° - C_1) + S_2 \cos(120° - C_2) \\
(6) & 6 \text{ ,,} = & W + S_1 \cos(90° - C_1) + S_2 \cos(180° - C_2) \\
\text{Gemiddeld:} & & W + 0.644\, S_1 \cos(15° - C_1).
\end{array}\right\} \quad (1)$$

Door combinatie van (1) met (4), (2) met (5), (3) met (6) wordt S_2 geëlimineerd en gevonden

$$(1) + (4) = 220.2 \text{ c.M.} = 2S_1 \sin(75° - C_1) \sin 45° + 2W$$
$$(2) + (5) = 219.1 \text{ ,,} = 2S_1 \sin(105° - C_1) \sin 45° + 2W$$
$$(3) + (6) = 218.7 \text{ ,,} = 2S_1 \sin(135° - C_1) \sin 45° + 2W$$

Uit deze drie vergelijkingen volgt:

$$W = 111.17 \text{ cM.}, \quad S_1 = 2.70 \text{ cM.}, \quad C_1 = 207°8'$$

Substitueert men deze waarden in de vergelijkingen (1), zoo vindt men, als gesteld wordt:

$$Y = S_2 \sin C_2\,, \qquad X = S_2 \cos C_2$$

(1)	$0.5\,X + 0.866\,Y = 12.731$ cM.
(2)	$-0.5\,X + 0.866\,Y = 10.801$ „
(3)	$X = 1.634$ „
(4)	$0.5\,X + 0.866\,Y = 12.731$ „
(5)	$0.5\,X + 0.866\,Y = 10.802$ „
(6)	$X = 1.636$ „

en hieruit

$$(1) + (2) + (4) + (5) = 3.464\ Y = 47.065\,;\ Y = 13.587 \text{ cM.}$$

Met deze waarde van Y vindt men:
Uit de verg. (1), (2), (4) en (5)

$$X = 1.930 \text{ cM.}$$

en uit (3) en (6)

$$X = 1.634 \text{ cM.}$$

Het verschil is gering, maar wijst op eene systematische fout b.v., dat de dagelijksche beweging zich niet zuiver laat voorstellen door twee periodieke termen, maar door drie of meer, tengevolge van den niet zuiver periodieken invloed van land- en zeewind; aangenomen is de waarde:

$$X = \frac{1.930 \times 4 + 1.634 \times 2}{6} = 1.832 \text{ cM.}$$

Hieruit volgt:

$$S_2 = 13.71 \text{ cM.} \qquad C_2 = 82°20'.$$

d. Voor de berekening der particele getijden K_1 en P zijn gevormd de volgende sommen en verschillen der maandgemiddelden:

	a (8)+(10)	*b* (12+(2)	*c* (4)+(6)	*a—b*	*a—c*
April	210.1	212.6	215.6	— 2.5	— 5.5
Mei	155.8	218.2	237.5	—62.4	—81.7
Juni	184.5	247.9	269.4	—63.4	—84.9
Juli	198.8	263.6	283.9	—64.8	—85.1
Augustus	220.2	290.9	294.8	—70.7	—74.6
September	218.4	278.5	252.3	—60.1	—33.9

	a (8)+(10)	*b* (12)+(2)	*c* (4)+(6)	*a—b*	*a—c*
October	203.4	234.7	196.6	– 31.3	6.8
November	206.4	212.0	170.4	— 5.6	36.0
December	197.9	182.6	161.6	15.3	36.3
Januari	210.1	199.2	201.8	10.9	8.3
Februari	189.2	207.5	217.0	—18.3	—27.8
Maart	179.9	217.8	231.8	—37.9	—51.9
April	188.8	245.3	231.2	—56.5	—42.4
				(—42.1)	(—32.6)

Deze verschillen $(a-b)$ en $(a-c)$ zijn nu onafhankelijk van W, de algemeene gemiddelde, van de jaarlijksche variaties Sa en Ssa en van storende invloeden tengevolge waarvan gedurende eenige dagen eene abnormale afwijking van den waterstand kan voorkomen.

De invloed op deze verschillen van S_1 en S_2 kan niet anders zijn dan constant voor alle waarden, zoodat de *periodieke* variatie alleen te wijten is aan den invloed der getijden K_1, P en K_2.

De tusschen haakjes geplaatste verschillen —42.1 en —32.6 zijn gevormd uit de twee verschillen die voor de maand April gevonden zijn, door toekenning van de gewichten 8 en 22 gelijk aan het aantal observaties waaruit zij zijn ontstaan. De reeks wordt dan geacht aan te vangen met 1 Mei, 't geen bij de berekening en toepassing van het astronomisch argument in het oog moet gehouden worden.

Stelt men de gevonden verschillen $(a-b)$ en $(a-c)$, voor zooverre betreft de daarin gelegen enkele periode, voor door de uitdrukkingen:

$$\left.\begin{aligned} a-b &= A\cos 30^\circ x + B\sin 30^\circ x \\ a-c &= A_1\cos 30^\circ x + B_1\sin 30^\circ x \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (2)$$

zoo vindt men volgens de methode der k. q.:

$$A = -26.58 \qquad B = -28.68$$
$$A_1 = -51.88 \qquad B_1 = -25.62$$

De wijze waarop de partieele getijden K_1, P en K_2 in de maandgemiddelden voor de gegeven uren optreden kan voorgesteld worden door de formule:

$$\left.\begin{aligned} &(1)\quad K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 315^\circ - C_k) + PR_2 \cos(30^\circ x + 75^\circ + C_p) \\ &(2)\quad K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 345^\circ - C_k) + PR_2 \cos(30^\circ x + 45^\circ + C_p) \\ &(3)\quad K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 15^\circ - C_k) + PR_2 \cos(30^\circ x + 15^\circ + C_p) \\ &(4)\quad K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 45^\circ - C_k) + PR_2 \cos(30^\circ x - 15^\circ + C_p) \\ &(5)\quad K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 75^\circ - C_k) + PR_2 \cos(30^\circ x - 45^\circ + C_p) \\ &(6)\quad K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 105^\circ - C_k) + PR_2 \cos(30^\circ x - 75^\circ + C_p) \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Gemiddeld $0.644\, K_1 R_2 \cos(30^\circ x + 30^\circ - C_k) + 0.644\, PR_2 \cos(30^\circ x + C_p)$

$$\left.\begin{array}{ll}(1) & K_2 R_3 \cos(60^\circ x - 90^\circ - C_{2k}) \\ (2) & K_2 R_3 \cos(60^\circ x - 30^\circ - C_{2k}) \\ (3) & K_2 R_3 \cos(60^\circ x + 30^\circ - C_{2k}) \\ (4) & K_2 R_3 \cos(60^\circ x + 90^\circ - C_{2k}) \\ (5) & K_2 R_3 \cos(60^\circ x + 150^\circ - C_{2k}) \\ (6) & K_2 R_3 \cos(60^\circ x + 210^\circ - C_{2k})\end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Uit de formulen (3) leidt men af (afgezien van de niet met den tijd veranderlijke termen):

$$a - b = p\,\{K_1 \cos C_k - P \cos(C_p + 30^\circ)\}\,\sin 30^\circ\ t$$
$$- p\,\{K_1 \sin C_k + P \sin(C_p + 30^\circ)\}\,\cos 30^\circ\ t$$

$$a - c = q\,\{K_1 \cos(30^\circ - C_k) - P \cos C_p\}\,\sin 30^\circ\ t$$
$$+ q\,\{K_1 \sin(30^\circ - C_k) - P \sin C_p\}\,\cos 30^\circ\ t$$

waarin

$$p = 4 \times 0.966 \times 0.5 \times R_2$$
$$q = 4 \times 0.966 \times 0.866 \times R_2$$

terwijl R_2 voorstelt de verkleining, die de ware amplitude ondergaan heeft door de gemiddelde waarden te vormen over den duur eener maand. Gelijkstelling der overeenkomstige coëfficiënten met de formule (2) geeft:

$$A/p = -Y - X' \sin 30^\circ - Y' \cos 30^\circ$$
$$B/p = X - X' \cos 30^\circ + Y' \sin 30^\circ$$
$$A_1/q = X \sin 30^\circ - Y \cos 30^\circ - Y'$$
$$B_1/q = X \cos 30^\circ + Y \sin 30^\circ - X'$$

waarin beteekenen:

$$Y = K_1 \sin C_k \qquad X = K_1 \cos C_k$$
$$Y' = P \sin C_p \qquad X' = P \cos C_p$$

Aan deze vergelijkingen voldoen de volgende waarden:

$Y =$	12.23 cM.	$X =$	$-$ 11.14 cM.
$Y' =$	$-$ 0.48 »	$X' =$	4.21 »
$K_1 =$	16.54 cM.	$P =$	4.24 cM.
$C_k =$	102°.19' »	$C_p =$	353°.30' »

Ten einde eene voordeelige combinatie te verkrijgen voor de berekening van het K_2 getij zijn gevormd de waarden uitgedrukt door:

$$a + b - 2c$$

waardoor, evenals bij de berekening der enkele perioden, de jaarlijksche variatie en de onregelmatige bewegingen voor zooverre zij niet korter aanhouden dan één dag, worden geëlimineerd.

Voor deze waarden vindt men, na combineering der beide gegevens van April, met toekenning der overeenkomstige gewichten:

	$(a + b - 2c)$
Mei	—101.0 cM.
Juni	—106.4 »
Juli	—105.4 »
Augustus	— 78.5 »
September	— 7.7 »
October	44.9 »
November	77.6 »
December	57.3 »
Januari	5.7 »
Februari	— 37.3 »
Maart	— 65.9 »
April	— 22.8 »

De dubbel-periodieke beweging, die in deze getallen ligt, berekend volgens de methode der k. q., kan voorgesteld worden door de uitdrukking:

$$27.575 \cos 60^\circ x - 14.015 \sin 60^\circ x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Uit de formulen (4) vindt men:

$$(1) + (2) = a = 3\, K_2\, R_3 \cos 30^\circ \cos (60^\circ x - 60^\circ - C_{2k})$$

$$(3) + (4) = b = 2\, K_2\, R_3 \cos 30^\circ \cos (60^\circ x + 60^\circ - C_{2k})$$

$$(5) + (6) = c = 2\, K_1\, R_3 \cos 30^\circ \cos (60^\circ x + 180^\circ - C_{2k})$$

$$a + b - 2\,c = 6\, K_2\, R_3 \cos 30^\circ \cos (60^\circ x - C_{2k}) \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waaruit blijkt, waarom deze combinatie gekozen is, die eene waardebepaling der constanten voor het K_2-getij toelaat uit eene ruim vijf maal grootere amplitude dan de ware.

Door gelijkstelling der coëfficiënten der formules (5) en (6) vindt men:

$$K_2 \cos C_{2k} = 5.558 \qquad K_2 \sin C_{2k} = -2.825$$
$$K_2 = 6.24 \text{ cm.} \qquad C_{2k} = 333°3'$$

e. De gemiddelde maandelijksche waterstanden worden gevonden door de direct uit de waarnemingen voor alle uren afgeleide gemiddelden te corrigeeren voor den invloed der partieele getijden S_1, K_1 en P. Uit de formules (1) en (4) blijkt terstond, dat de correctie voor S_2 en K_2 nihil is; die voor de enkeldaagsche getijden worden aangebracht door de gemiddelde waarden der formules (1) en (3) toe te passen met omgekeerd teeken.

Correctie voor		S_1	K_1	P	Gecorrigeerd.
	cm.				cm.
Mei	101.9	1,70	2,27	—2.72	103.2
Juni	117.0	1.70	— 3.24	—2.50	113.0
Juli	124.4	1.70	— 7.88	— 1.62	116.6
Augustus	134.4	1.70	—10.41	—0.31	125.4
September	124.9	1.70	—10.15	1.09	117.5
October	105.8	1,70	— 7.17	2.20	102.5
November	98.1	1.70	— 2.27	2.72	100.3
December	90.3	1.70	3.24	2.50	97.7
Januari	101.8	1.70	7.88	1.62	113.0
Februari	102.3	1,70	10.41	0.31	114.7
Maart	104.9	1.70	10.15	—1.09	115.7
April	109.7	1.70	7.17	—2.20	116.4
Gemiddeld	109.6	1.70			111.33

Deze maandgemiddelden vertoonen een hoofd-maximum (laag water) in Augustus en een hoofd-minimum (hoogwater) in December; de abnormaal lage waterstand in Mei maakt de ligging der secundaire maxima en minima hoogst onzeker.

De uit deze getallen berekende enkel- en dubbeljaarlijksche periode geeft dan ook slechts bij ruwe benadering een beeld van den werkelijken toestand. Men vindt voor de formule:

$$W = 111.33 + 5.54 \cos (30^\circ t - 28^\circ 55') + 9.48 \cos (60^\circ t - 190^\circ 50')$$

waarin de aanvang van tijd ligt omstreeks 15 Mei.

Zooals te verwachten was laat de overeenkomst tusschen de waargenomen en berekende maandelijksche verschillen te wenschen over.

	Waargen.	Berekend.
	cm.	cm.
Mei	— 8.1	— 4.03
Juni	1.7	— 0.37
Juli	5.3	7.71
Augustus	14.1	11.56
September	6.2	5.81
October	— 8,8	— 5.83
November	—11.0	—13.73
December	—13.6	—11.45
Januari	1.7	— 1.78
Februari	3.4	6.20
Maart	4.4	6.02
April	5.1	— 0.11

Eene systematische, over langen tijd en een groot gebied uitgestrekte studie der normale en abnormale bewegingen van den gemiddelden waterstand schijnt voor de toekomst van groot belang om

tweeërlei redenen. In de eerste plaats zal daaruit op overtuigende wijze blijken, dat het nimmer mogelijk zal zijn den absoluten waterstand vooruit te berekenen, waaruit volgt, dat eene te ver doorgevoerde nauwkeurigheid bij vooruitberekening van het getij geene praktische beteekenis heeft; in de tweede plaats kan eene studie der afwijkingen van den normalen stand leiden tot eene betere kennis van de groote en veranderlijke meteorologische invloeden, die zich op den Oceaan doen gelden, dan men uit enkele, verspreide waarnemingen aan boord van schepen kan verkrijgen.

Het is niet onwaarschijnlijk, dat men in de waterstanden b.v. in de golf van Bengalen en de Arabische zee, die verband moeten houden met de „vis a tergo" op den Indischen Oceaan, in en bezuiden het gebied der passaatwinden, den lang gezochten sleutel zal vinden tot de voorspelling der droogte perioden, waardoor de Britsch-Indische bezittingen geteisterd worden.

f. Bij de beoordeeling der verkregen uitkomsten (vooral van de gecorrigeerde maandgemiddelden) moet in het oog gehouden worden, dat het nulpunt der getijschaal zich bovenaan bevond, zoodat lage cijfers hooge waterstand beduiden.

Wil men dat positieve getallen overeenkomen met hoogeren, negatieve met lageren waterstand, dan moeten dus in alle berekende formulen de argumenten met 180° vermeerderd of verminderd worden en de gecorrigeerde maandgemiddelden afgetrokken van een willekeurig getal b.v. 200.

Na reductie op den conventioneelen tijdsaanvang, toepassing van de vergrootingsfactoren $^1/R$ op de jaarlijksche variaties, herleiding tot gemiddelde waarden van de constanten voor zooverre zij nog afhankelijk zijn van de maansdeclinatie en eindelijk toepassing van 180° argumentsverandering, worden de getij-constanten voor *Telok-Betong*:

	Telok Betong.		Java's 4de Punt	
	H	$\varkappa$	*H*	$\varkappa$
S_1	2.7 c.m.	27°	—	—
S_2	13.7	262°	12.8 c.m.	280°
M_2	32.1	222°	24.2	210°
K_1	15.5	269°	6.8	226°
O	7.8	265°	3.4	216°
P	4.2	231°	1.7	171° ?
N	5 6	192°	4.1	190°
K_2	5.3	246°	2.5	299°
Sa	5.6	263°	1.4	220°
Ssa	9.5	120°	5.6	149°
W	111.3		53.9	

Ter vergelijking zijn de getij-constanten voor het eveneens in *straat Sunda* gelegen getij-station *Java's* 4[de] *Punt*, berekend uit eene vijfjarige waarnemingsreeks, naast die van *Telok-Betong* aangegeven.

Uit deze vergelijking blijkt, dat het karakter der getijden voor deze dicht bij elkander gelegen plaatsen aanmerkelijk verschilt, terwijl toch beide evenzeer open liggen voor de getij-golf, die uit den Indischen Oceaan de straat intreedt.

Voor het tijdsverschil *Telok-Betong* minus *Java's* 4[de] *Punt* vindt men, wat betreft de 4 voornaamste getijden:

S_2	$-18°$	=	-0.6	uur.
M_2	$+12°$	=	0.4	»
K_1	$+43°$	=	2.9	»
O	$+49°$	=	3.5	»

De enkeldaagsche getijden worden dus ten opzichte van *Java's* 4[de] *Punt* op geheel andere wijze vertraagd dan het dubbeldaagsch maansgetij en dit wederom op andere wijze dan het dubbel-daagsch zons-getij, zoodat van berekening van het getij voor de eene plaats uit dat van de andere door 't aannemen van een bepaald tijdsverschil, op de wijze als dit gewoonlijk geschiedt, geen sprake kan zijn, daar in werkelijkheid het tijdsverschil geenszins constant is, maar sterk verandert zoowel met maansphase als maansdeclinatie.

Terwijl men, wegens de beschutting, die Sumatra's zuidelijkste landhoek oplevert tegen den vrijen toegang der enkeldaagsche getijgolf uit de *Java-zee* in de *Lampongsche baai*, geneigd zou zijn aan te nemen, dat de K_1 golf krachtiger moest optreden bij *Java's* 4[de] *Punt* dan bij *Telok-Betong*, heeft het omgekeerde plaats en vindt men voor de verhouding der amplituden:

$$\frac{K_1 + O}{M_2 + S_2} = 0{,}51 \text{ bij } \textit{Telok Betong},$$

$$= 0.28 \text{ bij } \textit{Java's } 4^{de} \textit{ punt},$$

zoodat het getij bij de eerste plaats tweemaal zoo „enkeldaagsch" kan genoemd worden als dat bij de tweede. Deze overwegende invloed van de *Java-zee* op het tij in de baai kan echter geene verklaring geven van het zonderlinge feit, dat het S_2 getij in de *Lampong*baai *vroeger* hoog water geeft dan in de eigenlijke *Sunda-straat*, terwijl de andere getijden *later* optreden.

Daar nl. bij de *Duizend-eilanden* het kappagetal van S_2 11° bedraagt,

zou dit, aangenomen, dat ook dit getij der *Java-zee* zich bijzonder liet gelden bij *Telok Betong*, eer een vertragenden dan een vervroegenden invloed moeten uitoefenen. Op 't oogenblik is het dus niet mogelijk van dit feit eene verklaring te geven en kan alleen geconstateerd worden, dat spring- en doodtij voorkomen bij *Telok Betong* 1,64 en bij *Java's* 4[de] *Punt* 2,87 dagen na *N* en *V* maan en *E* en *L* kwartier. Hierbij moet opgemerkt worden, dat voor *Java's* 4[de] *Punt* de constanten van het S_2 getij niet als geheel juist te beschouwen zijn. Wel is de overeenkomst tusschen de uitkomsten der vijf jaarreeksen onderling groot genoeg, zoodat hier niet kan gedacht worden aan onjuiste waarneming of berekening, maar de constanten zijn berekend uit drie waarnemingen daags, terwijl, zooals uit de formule (1) blijkt, voor de volledige berekening van W, S_1 en S_2 vijf onafhankelijke (d. i. niet 6 of 12 uur uit elkaar gelegen) observaties noodig zijn.

Bij deze berekening is dus ondersteld dat òf S_1 klein is ten opzichte van S_2, òf dat het kappagetal van S_1 (invloed van land- en zeewind) ongeveer 65° of 245° bedraagt, voor welke waarde van C_1, bij de waarnemingsuren 9 v.m., 2 n.m. en 6 n.m., de invloed van S_1 verdwijnt.

Inderdaad veroorzaakt de zeewind op verreweg de meeste plaatsen hoogwater omstreeks 4 à 5 uur namiddag en is, behalve in enkele bijzondere gevallen als b. v. te *Semarang*, de invloed van den wind in den geheelen Archipel gering.

De verwaarloozing van S_1 kan dus in verreweg de meeste gevallen geen noemenswaardigen invloed uitoefenen op de waardebepaling van S_2 en het is voornamelijk om deze reden, dat voor het meerendeel der stations de bovengenoemde waarnemingsuren gekozen zijn.

In dit speciale geval is het bovendien hoogst onwaarschijnlijk, dat het kappagetal van S_2 voor *Java's* 4[de] *punt* tengevolge van deze verwaarloozing eene vermindering zou moeten ondergaan, want, neemt men aan, 't geen rationeel is, dat de invloed van S_1 hier dezelfde is als bij *Telok Betong*, dan leert eene eenvoudige berekening, dat het kappagetal van S_2 285° zou worden in plaats van 280° en dus het verschil nog grooter.

De getijden van langen duur *Sa* en *Ssa* loopen voor beide plaatsen vrij wel parallel, indien men in het oog houdt dat hunne constanten berekend zijn uit geheel verschillende tijdsintervallen.

II. *Sabang-baai.*

In deze baai van het eiland *Weh* of *Waai*, gelegen benoorden Sumatra's Noordelijkste punt op 5°54' Noorder Breedte en 95°20' Ooster

Lengte zijn van af 1 Juni 1897 van wege de Atjeh-Associatie getijwaarnemingen verricht op de uren 7 v.m., 11 v.m. en 4 n.m.; de resultaten der bewerking van de eerste jaarreeks mogen hier gegeven worden en vergeleken met die welke voor de reede van *Oleh-leh* gevonden zijn.

Daar de waarnemingsuren verschillen met die welke te *Telok-Betong* waren aangenomen en ook met de voor het meerendeel der getijstations vastgestelde uren, moesten ook voor deze bewerking nieuwe formules gebezigd worden; omdat echter in het voorgaande sub. I een voorbeeld van bewerking is gegeven, moge hier volstaan worden met de mededeeling der resultaten:

	Sabang.		Oleh-leh.	
	H	$\varkappa$	H	$\varkappa$
S_2	24.1 cM.	310°	13.3 cM.	329°
M_2	46.6	266°	23.0	285°
K_1	9.1	291°	6.3	318°
O	3.5	274°	2.3	323°
P	2.1	10°	?	?
N	8.3	265°	3.0	286°
K_2	4.9	312°	4.2	333°
Sa	9.2	165°	8.8	65°
Ssa	8.5	114°	6.8	145°
W	202.8		118.5	

De getij-constanten voor *Oleh-leh* zijn berekend uit drie jaar-reeksen 1895—1898; het getij P blijkt zoo klein te zijn, dat het bij de gegeven grens der bereikbare nauwkeurigheid niet mogelijk is de constanten daarvan met eenige juistheid te bepalen, 't geen aangetoond wordt door de groote verschillen tusschen de voor elk jaar afzonderlijk berekende argumenten.

Ook van *Sabang* kan aan de gevonden waarden van het getij P geene waarde gehecht worden, daar het argument onmogelijk 10° kan zijn, maar iets kleiner dan 291°, het argument van K_1, behoort te zijn.

Overigens zijn de gelijkheid der argumenten van S_2 en K_2, M_2 en N en de verschillen tusschen die van K_1 en O zoovele bewijzen voor de vertrouwbaarheid der resultaten. De invloed van den wind kan niet worden bepaald, daar voor geen der beide plaatsen eene berekening van het S_1-getij uit de drie waarnemingsuren mogelijk is.

Daar, wat de praktijk betreft, beide getijden als bijna uitsluitend dubbeldaagsch beschouwd kunnen worden, is het geoorloofd hier een bepaald tijdsverschil aan te nemen; voor *Oleh-leh* minus *Sabang* vindt men dan:

S_2	$19° = 0.6$	uur,
M_2	$19° = 0.7$	»
N	$21° = 0.7$	»
K_2	$21° = 0,7$	»

zoodat het tijdsverschil op 42 minuten gesteld en aangenomen kan worden, dat te *Sabang* — ten minste achter in de baai, op de reede — de amplitude twee malen grooter is dan op de reede van *Oleh-leh*.

De enkele en dubbeljaarlijksche perioden loopen voor beide plaatsen, wat amplitude betreft, weinig, wat argument aangaat, belangrijk uiteen; uit de drie waarnemings-reeksen voor *Oleh-leh* blijkt echter, dat ook hier de gemiddelde waterstanden van 't eene jaar tot het andere aanmerkelijk uit elkander loopen, zoodat eene grootere overeenkomst slechts te verwachten zou zijn indien, 't zij deze constanten voor *Sabang* uit eene meerjarige reeks werden berekend, 't zij voor beide plaatsen uit enkele, maar gelijke perioden van één jaar.

Opmerking verdient, dat, terwijl de dubbeldaagsche getijden op de reede van *Sabang* twee malen sterker zijn dan die bij *Oleh-leh*, de enkeldaagsche in mindere mate schijnen versterkt te worden.

Dit punt, betreffende de wijze waarop zich beide golven voortplanten, en daarbij zich versterken en verzwakken, is van groot belang voor de kennis van het mechanisme der getijden en verdient een nader onderzoek.

De plaatsing van peilschalen of getijmeters aan den ingang eener baai en tevens achter in de baai is daartoe de aangewezen weg: echter zullen voor deze proefnemingen moeten gekozen worden plaatsen, waar het enkeldaagsche getij nevens het dubbeldaagsche krachtig optreedt, zoodat eene nauwkeurige bepaling der kenmerkende constanten mogelijk is.

Ook eene analyse der getijden, waargenomen op verschillende punten eener groote rivier, waarin zich eene golf van gemengden aard voortplant, zou omtrent dit vraagpunt veel licht kunnen verspreiden.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt, namens Prof. L. GEGENBAUER te Weenen een opstel aan, getiteld: „*Neue Sätze über die Wurzeln der Functionen* $C_n^{\nu}(x)$."

Von den Wurzeln der Coefficienten $C_n^{\nu}(x)$ der Entwicklung von $(1 - 2\alpha + \alpha^2)^{-\nu}$ nach steigenden Potenzen von α weiss man bisher nur, dass sie alle reell und ungleich sind, zwischen $+1$ und -1 liegen und — abgesehen von der für ein ungerades n auftretenden Wurzel 0 — parweise den gleichen absoluten Betrag haben; so dann dass die Wurzeln von $C_n^{\nu}(x)$ und $C_{n-1}^{\nu}(x)$, sowie die von $C_n^{\nu}(x)$ $C_{n-1}^{\nu+1}(x)$ sich gegenseitig trennen.

In den volgenden Zeilen sollen einige neue Sätze über die Wurzeln dieser Functionen auf höchst einfachem Wege ermittelt werden, von denen einer ein bekanntes Theorem aus der Theorie der Kugelfunctionen als speciellen Fall enthält.

1. Aus dem von mir aufgestellten Additionstheoreme der Functionen $C_n^{\nu}(x)$

$$C_n^{\nu}\left[xx_1 + \sqrt{(1-x^2)}\sqrt{(1-x_1^2)}\cos\varphi\right] = \Pi(2\nu-2)\left[\frac{2^n\,\Pi\,(n+\nu-1)}{\Pi\,(\nu-1)}\right]^2$$

$$\sum_{\rho=0}^{\rho=n}(-1)^{\rho}\frac{2\nu+2\rho-1}{\Pi\,(n-\rho)\,\Pi\,(n+2\nu+\rho-1)}\,C_n^{\nu,\rho}(x)\;C_n^{\nu,\rho}(x_1)\;C_{\rho}^{\frac{2\nu-1}{2}}(\cos\varphi)\;,$$

$$(1 \geqq x,\; x_1 \geqq -1)$$

in welchem die Quadratwurzeln positiv genommen sind, und

$$C_n^{\nu,\rho}(x) = \frac{\Pi\,(n-\rho)\,\Pi\,(\nu+\rho-1)}{2^{n-\rho}\,\Pi\,(n+\nu-1)}\,(x^2-1)^{\frac{\rho}{2}}\,C_{n-\rho}^{\nu+\rho}(x)$$

ist, folgt die Beziehung

$$\int_0^\pi C_n^\nu [x x_1 + \sqrt{(1-x^2)}\sqrt{(1-x_1^2)} \cos\varphi] \sin^{2\nu-1}\varphi \, d\varphi =$$

$$= \frac{2^{2\nu-1} [\Pi(\nu-1)]^2 \, \Pi(n)}{\Pi(n+2\nu-1)} \; C_n^\nu(x) \; C_n^\nu(x_1) \, .$$

Wird in derselben x_1 gleich einer positiven Wurzel z_n der Function $C_n^\nu(x)$ gesetzt, so verwandelt sie sich in die Gleichung

$$\int_0^\pi C_n^\nu [x z_n + \sqrt{(1-x^2)}\sqrt{(1-z_n^2)} \cos\varphi] \sin^{2\nu-1}\varphi \, d\varphi = 0 \ ,$$

welche zeigt, dass die Function $C_n^\nu(x)$ mindestens für einen zwischen $x z_n + \sqrt{(1-x^2)}\sqrt{(1-z_n^2)}$ und $x z_n - \sqrt{(1-x^2)}\sqrt{(1-z_n^2)}$ liegenden Wert ihres Argumentes verschwindet, weil sonst die zu integrierende Function im ganzen Integrationsbereiche das Zeichen nicht wechseln würde und demnach das Integral nicht gleich Null sein könnte. Dieser Wert ist sicher von z_n verschieden, wenn

$$z_n > x z_n + \sqrt{(1-x^2)}\sqrt{(1-z_n^2)}$$

ist, was nur dann der Fall sein kann, wenn

$$x < 2 z_n^2 - 1$$

ist, und dies hat, falls x auch positiv sein soll, zur Voraussetzung, dass

$$z_n > \frac{1}{\sqrt{2}}$$

ist. Da das ganze in Betracht kommende Intervall ein positives ist, wenn

$$x > \sqrt{(1-z_n^2)}$$

genommen wird, so hat man das Theorem:

Ist z_n eine $1 : \sqrt{2}$ übersteigende positive Wurzel der Function $C_n^\nu(x)$ und α eine zwischen $|\sqrt{(1-z_n)}|$ und $2 z_n^2 - 1$ liegende positive Zahl, so liegt in dem Intervalle $\alpha z_n - \sqrt{(1-\alpha^2)}\sqrt{(1-z_n^2)}$ bis

$\alpha z_n + \sqrt{(1-\alpha^2)}\sqrt{(1-z_n^2)}$ mindestens eine weitere positive Wurzel dieser Function (welche kleiner als z_n ist).

Ein Corollar dieses Satzes ist das Theorem:

Die kleinste positive Wurzel der Function $C_n^{\nu}(x)$ ist kleiner als $1 : \sqrt{2}$.

2. In meiner im 47en Bande der Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien enthaltenen Abhandlung „Einige Sätze über die Functionen $C_n^{\nu}(x)$" habe ich folgende vier Gleichungen aufgestellt:

$$C_n^{\nu}(\cos x) = \frac{(-1)^n \, \Pi\left(\frac{2\nu-1}{2}\right)}{2^{\nu-1}\sqrt{\pi}\,\Pi(\nu-1)\sin^{2\nu-1}\frac{x}{2}} \int_0^x (\cos\varphi - \cos x)^{\nu-1}$$

$$C_{2n}^{2\nu}\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right)\cos\frac{\varphi}{2}\,d\varphi \quad (\nu > 0),$$

$$C_n^{\nu}(\cos x) = \frac{\Pi\left(\frac{2\nu-1}{2}\right)}{2^{\nu-1}\sqrt{\pi}\,\Pi(\nu-1)\cos^{2\nu-1}\frac{x}{2}} \int_x^{\pi} (\cos x - \cos\varphi)^{\nu-1}$$

$$C_{2n}^{2\nu}\left(\cos\frac{\varphi}{2}\right)\sin\frac{\varphi}{2}\,d\varphi \quad (\nu > 0),$$

$$C_n^{\nu}(\cos x) = \frac{(-1)^n \, \Pi\left(\frac{2\nu-3}{2}\right)}{2^{\nu-1}\sqrt{\pi}\,\Pi(\nu-2)\sin^{2\nu-1}\frac{x}{2}} \int_0^x (\cos\varphi - \cos x)^{\nu-1}$$

$$C_{2n+1}^{2\nu-1}\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right)\sin\varphi\,d\varphi \quad (\nu \geqq \tfrac{1}{2}),$$

$$C_n^{\nu}(\cos x) = \frac{\Pi\left(\frac{2\nu-3}{2}\right)}{2^{\nu-1}\sqrt{\pi}\,\Pi(\nu-2)\cos^{2\nu-1}\frac{x}{2}} \int_x^{\pi} (\cos x - \cos\varphi)^{\nu-1}$$

$$C_{2n+1}^{2\nu-1}\left(\cos\frac{\varphi}{2}\right)\sin\varphi\,d\varphi \quad (\nu \geqq \tfrac{1}{2}),$$

welche eine Verallgemeinerung sind der von MEHLER in seiner im 5[en] Bande der „Mathematischen Annalen" publicierten Mittheilung „Notiz über die Dirichlet'schen Integralausdrücke für die Kugelfunctionen $P_n(\cos\vartheta)$ und eine analoge Integralform für die Cylinderfunctionen $I(x)$" aufgestellten Integrale:

$$P_n(\cos x) = \frac{2}{\pi}\int_0^x \frac{\cos(n+\frac{1}{2})\varphi\, d\varphi}{\sqrt{2(\cos\varphi - \cos x)}},$$

$$P_n(\cos x) = \frac{2}{\pi}\int_x^\pi \frac{\sin(n+\frac{1}{2})\varphi\, d\varphi}{\sqrt{2(\cos x - \cos\varphi)}}.$$

Setzt men in denselben x gleich einer zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ gelegenen Wurzel y_n der Function $C_n^{\nu}(\cos x)$, so verwandeln sie sich in die folgenden Relationen:

$$\int_0^{y_n} (\cos\varphi - \cos y_n)^{\nu-1}\, C_{2n}^{2\nu}\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right)\cos\frac{\varphi}{2}\, d\varphi = 0,$$

$$\int_{y_n}^{\pi} (\cos y_n - \cos\varphi)^{\nu-1}\, C_{2n}^{2\nu}\left(\cos\frac{\varphi}{2}\right)\sin\frac{\varphi}{2}\, d\varphi = 0,$$

$$\int_0^{y_n} (\cos\varphi - \cos y_n)^{\nu-1}\, C_{2n+1}^{2\nu-1}\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right)\sin\varphi\, d\varphi = 0,$$

$$\int_{y_n}^{\pi} (\cos y_n - \cos\varphi)^{\nu-1}\, C_{2n+1}^{2\nu-1}\left(\cos\frac{\varphi}{2}\right)\sin\varphi\, d\varphi = 0.$$

Aus denselben folgt, dass die unter den Integralzeichen stehenden Functionen $C_\varkappa^\mu\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right)$ bez. $C_\varkappa^\mu\left(\cos\frac{\varphi}{2}\right)$ mindestens für einen innerhalb des bezüglichen Integrationsintervalles befindlichen Wert von φ verschwinden. Man erhält daher folgende Theoreme:

Die kleinste unter den zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegenden Wurzeln von $C_n^{\nu}(\cos x)$ ist grösser als die kleinste der dieselbe Bedingung erfüllenden Wurzeln von $C_{2n}^{2\nu}\left(\sin\frac{x}{2}\right)$ und die grösste unter den genannten Wurzeln von $C_n^{\nu}(\cos x)$ ist kleiner als die grösste unter den diesem Bereiche angehörenden Wurzeln von $C_{2n}^{2\nu}\left(\cos\frac{x}{2}\right)$.

Die kleinste unter den zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegenden Wurzeln von $C_n^{\nu}(\cos x)$ ist grösser als die kleinste der dieselbe Bedingung erfüllenden Wurzeln von $C_{2n+1}^{2\nu-1}\left(\sin\frac{x}{2}\right)$ und die grösste unter den genannten Wurzeln von $C_n^{\nu}(\cos x)$ ist kleiner als die grösste unter den diesem Bereiche angehörenden Wurzeln von $C_{2n+1}^{2\nu-1}\left(\cos\frac{x}{2}\right)$.

Setzt man in dem ersten Satze $\nu = \frac{1}{2}$ und beachtet, dass

$$C_n^{\frac{1}{2}}(\cos x) = P_n(\cos x) ,$$

$$C_{2n}^{1}(\cos\chi) = \frac{\sin(2n+1)\chi}{\sin\chi},$$

$$C_{2n}^{1}(\sin\chi) = (-1)^n \frac{\cos(2n+1)\chi}{\cos\chi}$$

ist, sowie dass sin α mit wachsendem α wächst, cos α aber abnimmt, so erhält man den Satz:

Die positiven Wurzeln der n^{ten} Kugelfunction $P_n(x)$ liegen zwischen $\cos\frac{n_1}{2n+1}$ und $\cos\frac{\pi}{2n+1}$, wo n_1 die grösste in n enthaltene gerade Zahl ist.

Derselbe ist ein Corollar des von Bruns in seiner in 90^{en} Bande des Crelle'schen Journals veröffentlichten Abhandlung „zur Theorie der

Kugelfunctionen" abgeleiteten und von MARKOFF [1]) und STIELTJES [2]) neuerdings bewiesenen Satzes:

Die Wurzeln der Kugelfunctionen liegen einzeln in den Intervallen $\cos\frac{2\,i\,\pi}{2\,n+1}\;\ldots\;\cos\frac{(2\,i-1)\,\pi}{2\,n+1}$.

Aus den aufgestellten Theoremen lassen sich leicht die folgenden ableiten:

Die grösste positive Wurzel der Function $C_n^{\nu}(x)$ *unterscheidet sich von der Einheit um weniger als das doppelte Quadrat der kleinsten positiven Wurzel von* $C_{2n}^{2\nu}(x)$.

Die grösste positive Wurzel der Function $C_n^{\nu}(x)$ *unterscheidet sich von der Einheit um weniger als das doppelte Quadrat der kleinsten positiven Wurzel von* $C_{2n+1}^{2\nu-1}(x)$.

Die grösste positive Wurzel der n^{ten} *Kugelfunction unterscheidet sich von der Einheit um weniger als* $2\cos^2\frac{n_1\,\pi}{2n+1}$.

Das doppelte Quadrat der kleinsten positiven Wurzel von $C_{2n}^{2\nu}(x)$ *ist kleiner als die um* 1 *vermehrte kleinste positive Wurzel von* $C_n^{\nu}(x)$.

Das doppelte Quadrat der kleinsten positiven Wurzel von $C_{2n+1}^{2\nu-1}(x)$ *ist kleiner als die um* 1 *vermehrte kleinste positive Wurzel von* $C_n^{\nu}(x)$.

Die letzten zwei Sätze geben eine weniger enge Begrenzung für die kleinste positive Wurzel der Function $C_n^{\nu}(x)$ als das Theorem am Schlusse des § 1.

---

[1]) „Sur les racines de certaines équations". Mathematische Annalen, 27. Band.

[2]) „Sur les racines de l'équation $X_n = 0$." Acta Mathematica, IX Band. — „Sur les polynomes de Legendre." Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, T. IV MARKOFF und STIELTJES leiten in den angezogenen Abhandlungen auch noch die engeren Grenzen $\cos\frac{i\,\pi}{n+1}\;\ldots\;\cos\frac{(2\,i-1)\,\pi}{2\,n}$ ab.

De Secretaris biedt namens den Heer HENRY RAYMOND ROGERS te Dunkirk N. Y. de volgende werken voor de bibliotheek aan: 1°. The universe, or the secrets of the sun and stars; 2°. Electricity, the universal force; 3°. Metius, the Hollander, inventor and discoverer.

De vergadering wordt gesloten.

(8 November 1899.)

E R R A T A.

p. 134 r. 5 v. b. staat: *gewone* lees: *gecomprimeerde*
„ 135 noot [2]) behoort te staan op p. 136 bij Plaat IV r. 15. v. o.
„ 160 r. 6 v. o. staat: N = mol. dampspanningsvermindering
moet zijn: p_m = „ „ „
„ „ r. 5 v. o. staat: p en n moet zijn: N en n.
„ 186 o. r. staat: *ten bedrage van* $^1/_2$ A moet vervallen.
„ 187 r. 10 v. b. staat: *De arbeid zal* lees: *De arbeid van den stroom zal*

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 25 November 1899.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Een schrijven van den Secretaris der Commissie voor het „Congrès international de Physique" in 1900 te Parijs te houden, inhoudende de mededeeling dat binnen korten tijd een aantal exemplaren eener nieuwe circulaire aan de Akademie zal worden toegezonden, voor de physische leden der Afdeeling.

2°. Een schrijven van het Bureau voor het „4ième Congrès international de Psychologie" in 1900 te Parijs te houden, ter begeleiding van een programma voor de psychologische leden der Afdeeling.

3°. Een schrijven van de permanente Commissie „für internationale Erdbebenforschung" waarin de medewerking der Akademie gevraagd wordt. Dit schrijven wordt in handen gesteld van de Heeren Kamerlingh Onnes, Martin en van der Stok ter fine van praeadvies.

De Heer van der Stok leest het levensbericht van wijlen den Heer Buys Ballot, ook in tegenwoordigheid van eenige familieleden van den overledene. De Voorzitter dankt den schrijver voor de hulde door hem aan de nagedachtenis van Buys Ballot gebracht. Dit levensbericht zal in het Jaarboek voor 1899 worden opgenomen.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes leest, ook namens den Heer Lorentz, het volgende Rapport over de Verhandeling van Dr. R. Sissingh, getiteld: „*De algemeene eigenschappen der optische afbeelding door centrale stralen in een reeks van gecentreerde bolvormige oppervlakken.*"

Dr. Sissingh heeft in zijn verhandeling den loop der lichtstralen door een stelsel van gecentreerde bolvormige oppervlakken behandeld op de wijze, die Bosscha in de Zitting van 29 Dec. '79 aangegeven en later in zijn Leerboek en in de Annales de l'Ecole Polytechnique van '86 nader uitgewerkt heeft. Aan een der vier constanten, door welke Bosscha een optisch stelsel in het algemeen bepaalt, wordt daarbij door den schrijver een andere naam gegeven. Hij heeft nl. opgemerkt dat de hoek, waaronder men uit het midden van het eerste brekende vlak van het stelsel de lengte-eenheid van het laatste brekende vlak ziet, dezelfde waarde heeft als de verhouding, die door Abbe „het vermogen" wordt genoemd.

De afleiding van de betrekkingen voor de plaatsen van licht en beeldpunten, de merkwaardige punten, de oogringen, de angulaire

en de axiale vergrooting, wordt door den schrijver, nu eens door gebruik te maken van de algemeene eigenschappen van de optische afbeelding, dan weer door terug te gaan tot de physische beteekenis van de vier constanten, belangrijk samengedrongen. Verder wordt de stelling van LAGRANGE-HELMHOLTZ en de dioptrische stelling XL van HUYGENS volgende de methode van BOSSCHA afgeleid.

Uit de zooeven genoemde betrekkingen ontwikkelt Dr. SISSINGH eene constructie van de beeldpunten, bij welke twee uit een drietal van stralen gaande door het lichtgevend punt, nl. één //-de as, één door het eerste hoofdbrandpunt, en één door het eerste oogpunt, getrokken worden, en gebruik wordt gemaakt van de vergrooting in den tweeden oogring. Deze constructie geeft hem aanleiding in het licht te stellen, dat de hoofdvlakken van GAUSS (waarvan de plaats uit zijne constructie natuurlijk onmiddellijk volgt) alleen van beteekenis zijn voor het vereenvoudigen der constructie door het invoeren van twee langs wiskundigen weg afgeleide hulpvlakken met vergrooting + 1.

De schrijver berekent vervolgens voor een lens en voor samenstellingen van twee lenzen de vier optische constanten uit brekingsindex, dikte- en kromtestraal. De oogringen blijken in 't algemeen buiten het stelsel te vallen, slechts in het minder belangrijke geval van een enkele lens kunnen zij — evenals trouwens de door GAUSS ingevoerde hoofdvlakken — er binnenvallen en zou dus hunne experimenteele bepaling eenige meerdere moeielijkheid kunnen aanbieden

Na zeer eenvoudig de bekende eigenschappen der telescopische stelsels te hebben afgeleid gaat de schrijver over tot de natuurkundige eigenschappen der optische afbeelding. De vergrooting voor instrumenten, die men met het oog gebruikt, verkrijgt hij in den door ABBE aangegeven vorm als het product van het „vermogen" en van den afstand op welken het oog instelt. Bij de behandeling van de lichtsterkte van het beeld leidt hij de stellingen van ABBE en HELMHOLTZ voor het geval van centrale stralen af, alsmede de door CLAUSIUS gevonden afhankelijkheid der straling van den brekingsindex van het medium.

Wat de toepassing op het oog betreft, zoo brengt de schrijver BOSSCHA's berekeningen voor de waarde van de ééne van nul verschillende optische constante, of m. a. w. van het vermogen van het oog, in verband met den afstand van de sterren, die nog afzonderlijk kunnen worden waargenomen en met HELMHOLTZ's bepaling van de afmetingen der kegels en staafjes van het netvlies.

Omtrent het achromatiseeren van optische stelsels gelukt het den schrijver eene even eenvoudige als duidelijke voorstelling te

18*

geven. Hij merkt hierbij op, dat het bij afbeelding door centrale stralen niet kan voorkomen, dat beelden van verschillende kleur in een zelfde vlak liggen, doch niet even groot zijn. Om oculairen van kijkers en microscopen te achromatiseeren, blijkt het voldoende alleen het „vermogen" te achromatiseeren. Hij toont verder aan, dat bij het oculair van HUYGENS aan deze voorwaarde geheel voldaan wordt, en dat bij het oculair van RAMSDEN er slechts in zoover van afgeweken is, als noodig was om het eerste brandpunt niet in maar voor de lens te brengen.

Dr. SISSINGH wenschte vooral de voordeelen der methode van BOSSCHA in het licht te stellen door haar consequent toe te passen op al de vraagstukken, die bij de afbeelding door centrale stralen in een gecentreerd stelsel te pas komen. Hij heeft niet de aandacht doen vallen op hetgeen hij zelf tot afronding dezer leer heeft bijgedragen, doch dit met het in hoofdzaak reeds bekende samengesmolten. Deze wijze van behandeling is zeker het best voor het beoogde doel geschikt.

Wat ons in de verhandeling van Dr. SISSINGH het meest aantrekt is, dat de schrijver zich met BOSSCHA geplaatst heeft op het standpunt van den natuurkundige, voor wien het van groot belang is zich de eigenschappen van optische stelsels gemakkelijk voor den geest te kunnen brengen, uitgedrukt in onmiddellijk aan de stelsels waar te nemen grootheden.

Wij adviseeren gaarne deze Verhandelingen in de Werken der Akademie op te nemen.

H. KAMERLINGH ONNES.
H. A. LORENTZ

De conclusie om deze verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie wordt goedgekeurd.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER spreekt „*Over de resorptie van vet en zeep in den dikken en dunnen darm.*"

Inleiding.

Bij gelegenheid van mijn onderzoekingen over de verdeeling van vet over bloedlichaampjes en plasma onder den invloed der respiratorische gaswisseling, heb ik enkele proeven verricht, waaruit de gevolgtrekking mocht afgeleid worden dat waarschijnlijk de dikke darm het vermogen bezit, met behulp van zijn bloedvaten vet te resor-

beeren[1]). Ik heb gemeend, deze proefnemingen, welke slechts een voorloopig karakter droegen, te moeten voortzetten, omdat het hier een vraagstuk geldt, dat uit een theoretisch en uit een praktisch oogpunt van belang is te achten. Uit een theoretisch oogpunt, omdat de bestudeering er van mede misschien eenig licht zal kunnen werpen op onze in menig opzicht nog zoo onvoldoende kennis omtrent de resorptie van vet in den meer gecompliceerd gebouwden *dunnen* darm; uit een praktisch oogpunt omdat het vraagstuk der rectale voeding met vet, nog geen bevredigende oplossing heeft gevonden.

Veel is op het bedoelde gebied nog niet onderzocht. In 1874 verrichtten CZERNY en LATSCHENBERGER twee experimenten bij een man, bij wien een anus praeternaturalis was aangelegd [2]). Zij brachten in de fistelopening bekende hoeveelheden eener vet-emulsie en konden dan, door na eenigen tijd den inhoud uit te spoelen en daarin het vet te bepalen, vaststellen hoeveel van de emulsie was opgenomen.

In 1891 hebben MUNK en ROSENSTEIN [3]) bij een meisje, dat een chylfistel aan het been had, o. m. eenige rectale injecties van olieemulsie verricht en door quantitatieve bepaling van het vet in het afvloeiende chyl uitgemaakt, hoeveel vet geresorbeerd was. Evenals CZERNY en LATSCHENBERGER vonden ook zij de resorptie gering.

DEUCHER [4]) en PLANTENGA [5]) injecteerden bij menschen met een normaal darmkanaal clysma's van eidooier en melk; ook hier bleek vet geresorbeerd te worden; doch de resorptie was gering.

Is het dus door de onderzoekingen van MUNK en ROSENSTEIN, van DEUCHER en van PLANTENGA boven allen twijfel verheven dat uit clysma's vet kan geresorbeerd worden, uitgemaakt is daarmede echter niet, dat die resorptie geschiedt in den *dikken* darm. Waar is toch de zekerheid, dat in de genoemde proeven niet een deel van het clysma de valvula Bauhini gepasseerd heeft?

En wat de experimenten van CZERNY en LATSCHENBERGER betreft, er zijn slechts twee proeven genomen en deze zijn in meer dan een opzicht voor critiek vatbaar.

Bedenkt men nu verder, dat omtrent de wijze, waarop het vet in

---

[1]) Verhand. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Dl. III N° 10. 1894. p. 31.

[2]) CZERNY en LATSCHENBERGER, Physiologische Untersuchungen über die Verdauung und Resorption im Dickdarm. VIRCHOW's Archiv B. 59. 1874. S. 179.

[3]) MUNK en ROSENSTEIN, Zur Lehre von der Resorption im Darm, nach Untersuchungen an einer Chylusfistel beim Menschen. VIRCHOW's Archiv B. 129. 1891. S. 230 en 284.

[4]) DEUCHER, Ueber die Resorption des Fettes aus Klystieren. Deutscher Archiv f. Klin. Medizin. B. 58. 1896. S. 260.

[5]) PLANTENGA, Der Werth der Nährklystiere. Diss. Freiburg i B. 1898.

den dikken darm zou geresorbeerd worden tot dusverre zelfs geen hypothese is uitgesproken, dan zal een onderzoek over het onderwerp zeker niet overbodig schijnen.

In de eerste plaats nu wenschten wij met zekerheid te weten, of de dikke darm inderdaad tot resorptie van vet in staat is.

I. *Bezit de dikke darm het vermogen vet te resorbeeren?*

Bij een genarcotiseerden hond wordt een lis van den dikken darm te voorschijn gehaald, van binnen gereinigd en door omsnoering in drie even lange deelen *a*, *b* en *c* verdeeld. In het middelste *b* wordt een emulsie van lipanine (olijfolie met 6.4% oliezuur) in Na_2CO_3-opl. van ½% gebracht; in de uitwendige stukken *a* en *c* niets. De darm wordt gereponeerd, de buikholte gesloten en 4 uren daarna wordt de darm verwijderd en het dier door verdere toediening van chloroform gedood.

Van het middelste stuk *b*, dat geen vloeistof meer bevat wordt de mucosa uitgepraepareerd en fijngeknipt. De mucosae van de beide uiterste (contrôle)stukken knipt men eveneens, in twee schaaltjes, fijn en voegt er zooveel van de emulsie aan toe als bij den aanvang der proef in *b* geïnjicieerd was. In den inhoud der drie schaaltjes wordt onder de noodige voorzorgsmaatregelen het vet bepaald.

PROEF I.

Lengte van de darmstukken *a*, *b* en *c* 9 cM. In *b* worden 12.5 cc van een 5-procents lipanine-emulsie in Na_2CO_3 van ½% gespoten. 4 uren daarna wordt de darm verwijderd. Isoleering der mucosae; fijnknippen. Bij de massa van *a* en *c* worden 12.5 cc van de emulsie gevoegd. Na droging geeft de extractie met aether de volgende resultaten.

Aetherresidu van darmstuk *a* (mucosa + emulsie)	= 0.635 Gr.
〃 〃 〃 *c* (〃 〃)	= 0.659 Gr.
Gemiddelde . . .	= 0.649 Gr.

Aetherresidu van darmstuk *b* (mucosa + niet geresorbeerd vet) = 0.499 Gr.

Hieruit volgt, dat 0.649 — 0.499 = **0.150** Gr. vet in de 4 uren uit darmstuk *b* geresorbeerd zijn.

Een andere proef bij een ander dier gaf een resorptie van **0.182** gr. vet in 4 uren.

Deze beide proeven en de vele andere, van welke in dit opstel nog sprake zal zijn, (verg. o.a. p. 266), *stellen het boven allen twijfel dat de dikke darm inderdaad het vermogen bezit, vet te resorbeeren.*

Frappant was, dat het stuk *b*, bij opening nagenoeg ledig bleek te zijn en *groote vetdroppels tegen het slijmvlies lagen.* Dit gaf te denken. Waarschijnlijk was de Na_2CO_3-oplossing snel geresorbeerd en daar-

mede de emulsie opgeheven; dientengevolge moest het vet in een toestand geraken waarin het niet of slecht opgenomen wordt.

Met deze voorstelling is in overeenstemming hetgeen men leert bij MUNK en ROSENSTEIN, dat namelijk van een emulsie van 15 gr. lipanine in een NaCl-oplossing van 0.4 pCt., in $7\frac{1}{2}$ — 9 uren 0.55 gr. vet uit de chylfistel vloeide, maar dat de hoeveelheid 1.1 gr. bedroeg, dus ongeveer het dubbele, toen als emulgeerende vloeistof Na_2CO_3 gebruikt werd. Nu is het bekend, dat met Na_2CO_3-oplossingen een veel langer houdbare vetsuspensie kan worden verkregen dan met NaCl-solutie. Het is dan ook gebleken, dat ook in den darm, bij gebruik van Na_2CO_3, de lipanine langer in geëmulgeerden toestand blijft bestaan dan bij aanwending van NaCl.

Na deze uitkomst, welke door andere proeven werd bevestigd, scheen het ons van belang, de Na_2CO_3-oplossing te vervangen door een vloeistof waarin de emulsie bij oponthoud in den darm zich nog langer zou staande houden. Het moest dus een vloeistof zijn, die krachtig emulgeerend werkte en bovendien niet snel in den darmwand werd opgenomen. Sedert jaren gebruikt men voor praktische doeleinden, clysmata van eidooiers, van room en van melk. Deze vormen van emulsie schenen mij in casu reeds daarom minder geschikt, omdat men hier met samengestelde mengsels te doen heeft; in het bijzonder zijn het de eiwit-omhulsels der vetkorreltjes, waardoor nieuwe factoren in het probleem der vetresorptie worden ingevoerd. Bovendien was reeds aan DEUCHER en PLANTENGA gebleken dat de hoeveelheid vet, welke de mensch uit bedoelde emulsies resorbeert, slechts ongeveer 10 gr. per 24 uur bedraagt.

Ik kwam nu op het denkbeeld een vloeistof te beproeven, die ook in den dunnen darm, bij de physiologische emulgeering, een grooten rol speelt, namelijk een zeepoplossing.

Nadat een voorloopige proef had geleerd, dat met een oplossing van sapo medicatus de lipanine een emulsie vormt, welke zich in den darm een geruimen tijd houdt, en dat daaruit op den duur *veel vet* wordt geresorbeerd, wenschten wij eerst het gedrag van den dikken darm tegenover zeep te bestudeeren. Ook op zich zelf scheen ons een dergelijk onderzoek niet zonder belang, aangezien in normale omstandigheden niet onaanzienlijke hoeveelheden zeep in de contenta van den dikken darm voorkomen en men met het lot dezer stof in dat gedeelte van den tractus intestinalis nog onbekend is.

II. *Resorptie van zeep in den dikken darm.*

Om te onderzoeken of in den dikken darm zeep geresorbeerd wordt, hebben wij volgens drie methoden gewerkt.

1°. Hebben wij een zeepoplossing gebracht in een op twee plaatsen afgebonden lis van den dikken darm. Nadat de lis in de buikholte gereponeerd is, wordt zij eenige uren aan zich zelve overgelaten. Uit de hoeveelheid der nog voorhanden zeep maakt men op, hoeveel geresorbeerd werd [1]).

2°. Werd bij een genarcotiseerden hond een lis van den dikken darm te voorschijn gehaald, aan eene zijde afgebonden, en aan de andere zijde voorzien van een buis, die in verbinding gebracht werd met een op verschillende hoogte verstelbaren trechter. In den trechter wordt een oplossing van sapo medicatus gebracht en aldus het darmstuk gevuld. Van tijd tot tijd is het nu noodig het wegens resorptie dalende vloeistof-niveau door aanvulling tot de oorspronkelijke hoogte te brengen.

Aan het einde van de proef wordt de inhoud van trechter, verbindingsbuis en darm uitgespoeld en van dien inhoud benevens van de mucosa het zeepgehalte bepaald. Trekt men die quantiteit af van de in het geheel gebruikte zeepsolutie, dan houdt men over, hetgeen geresorbeerd is.

3°. Dicht bij het coecum snijdt men den dikken darm door. Vervolgens worden de aldus ontstane uiteinden in den buikwand bevestigd [2]). Na genezing beschikt men dus over een vrij stuk dikken darm. Daarin worden nu bekende hoeveelheden eener zeepoplossing per rectum ingevoerd. Door na te gaan hoeveel zeep na een bepaalden tijd nog in het darmstuk voorhanden is, kan men vaststellen hoeveel geresorbeerd is.

Alle drie methoden nu leerden eenstemmig dat de dikke darm in ruime mate het vermogen bezit, zeep te resorbeeren.

III. *Wat geschiedt met de geresorbeerde zeep?*

Door de onderzoekingen van J. Munk [3]) en van J. Munk en A. Rosenstein [4]) is vastgesteld, dat de per os opgenomen vetzuren in het lichaam als vet worden afgezet en als zoodanig grootendeels reeds in de chylvaten verschijnen. Het laatste is zeer

---

[1]) Wij kunnen hier niet in bijzonderheden treden; men vindt die in een nog te verschijnen opstel in het Archiv. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abth.

[2]) De chirurg Dr. Folmer was zoo vriendelijk, bedoelden darmfistel voor mij aan te leggen.

[3]) J. Munk, Zur Kenntniss der Bedeutung des Fettes und seiner Componenten für den Stoffwechsel. Virchow's Arch. B. 80. 1880 S. 10.

[4]) l. c.

doelmatig, want gelijk MUNK het eerst heeft opgemerkt, is de aanwezigheid van betrekkelijk geringe hoeveelheden zeep in de bloedbaan levensgevaarlijk; een intraveneuse injectie van 0.12 gr. zeep bij 1 KG. konijn veroorzaakt reeds den dood.

Door deze proeven was het in hooge mate waarschijnlijk gemaakt, dat reeds in de *mucosa* van den *dunnen* darm de vetzuren zich met glycerine tot vet verbinden [1]). En de voorloopige proeven van EWALD [2]) met fijngehakte mucosa van den dunnen darm hebben deze voorstelling bevestigd.

Daar nu geen grond voorhanden is, aan te nemen dat de zeep, die in den *dikken* darm wordt opgenomen wèl zonder schade in de bloedbaan zou overgaan, scheen ons de hypothese, dat vetzuur ook in den dikken darm in vet wordt omgezet, niet te gewaagd.

Om de hypothese aan de waarneming te toetsen, hebben wij in drie richtingen proeven genomen.

1^0. Werd onderzocht of de mucosa eener darmlis, welke eenigen tijd met zeepoplossing gevuld is geweest, een vermeerdering van vetgehalte vertoont. (Zooals bekend is, kan men uit de normale mucosa altijd eenig vet extraheeren)

2^0. werd nagegaan of de sub. 1 inderdaad geconstateerde vetvorming zich nog voortzet, nadat de darm uit het lichaam genomen is en bij lichaamstemperatuur aan zich zelf wordt overgelaten. Ook hier luidde de uitkomst bevestigend,

3^0. werd onderzocht of de versche, nog levenswarme darmmucosa, na fijngehakt te zijn en vervolgens met zeepoplossing te zijn bedeeld waarin zich een weinig glycerine bevond, nog in staat was, zeep in vet om te zetten.

Dit was inderdaad het geval. De omzetting was echter niet meer te constateeren, wanneer de mucosa vooraf bij 80^0 verhit was geweest. Wij denken hier dus aan een fermentwerking.

Het valt dus niet te betwijfelen, of de in den dikken darm geresorbeerde zeep wordt in de mucosa, althans gedeeltelijk, in vet omgezet.

IV. *Resorptie van vet uit lipanine-zeep emulsie.*

Nadat alzoo gebleken was, wat met de in den dikken darm geresorbeerde zeep geschiedt, keerden wij tot ons uitgangspunt terug en vroegen ons af, of in overeenstemming met de op p. 262/63

---

[1]) Omtrent den oorsprong der glycerine verkeert men nog in het onzekere.

[2]) C. A. EWALD. Ueber Fettbildung durch die überlebende Darmschleimhaut Archiv f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abth. 1883. Supplem. S. 302.

gegeven voorstelling meer vet geresorbeerd zou worden uit emulsies met zeepoplossing dan uit emulsies met $Na_2 CO_3$

Om deze vraag te beantwoorden, werd een lis van den dikken darm te voorschijn gehaald en door omsnoering in drie afdeelingen van gelijke lengte gesplitst. In de middelste afdeeling *b* wordt een lipanine — $Na_2 CO_3$ — emulsie gebracht, in *a* een lipanine-zeepemulsie. De beide emulsies bevatten 20 cc lipanine op 80 cc emulgeerende vloeistof (zeepolossing 5 pCt. en $Na_2 CO_3$-oplossing $^1/_2$ pCt). Het darmstuk *c*. dient tot controle en bevat niets.

Na 5 uren wordt de darm verwijderd. Bij opening van *b* blijkt van emulsie niets meer waar te nemen; de afdeeling is ledig, doch tegen de mucosa vindt men een vettige massa liggen. In *a* is nog een fraaie emulsie aanwezig; van een vettige massa of vetdroppels tegen de mucosa is geen sprake.

Van beide stukken wordt inhoud en mucosa in behandeling genomen ter quantitatieve bepaling van het nog voorhandene vet.

Ook van het contrôlestuk *c* wordt de mucosa verwijderd en op vet verwerkt; doch alvorens tot het laatste over te gaan, voegt men, ten einde zooveel mogelijk fouten te elimineeren, dezelfde hoeveelheid lipanine-zeepemulsie toe als oorspronkelijk in *a* was ingespoten, dus in casu 20 cc.

De eerste proef leerde, dat uit de lipanine-zeepemulsie geresorbeerd was **0.338** Gr. vet, terwijl in denzelfden tijd uit de lipanine-$Na_2 CO_3$-emulsie slechts **0.156** Gr. vet opgenomen waren.

Andere experimenten gaven gelijkluidende resultaten.

Was het hierdoor zeker geworden, dat uit lipanine-zeepemulsies meer vet geresorbeerd wordt dan uit lipanine-$Na_2 CO_3$-emulsies, en het resorptievermogen van den dikken darm voor vet tot dusverre te laag moet aangeslagen zijn, zoo scheen het ons om een denkbeeld te krijgen van het resorbeerend vermogen van den dikken darm gewenscht, dit te vergelijken met dat van den dunnen darm.

Een niet geringe moeilijkheid bij deze vergelijking is gelegen in de noodzakelijkheid om de grootte der resorptie tot gelijke slijmvliesoppervlakten terug te brengen. Wanneer men echter de mucosa praepareert, door een circulaire snede aan te leggen, welke tot aan de mucosa doordringt en vervolgens serosa met muscularis van het slijmvlies af te stroopen, dan is het uiterst gemakkelijk, de oppervlakte der mucosae van twee te vergelijken darmstukken te leeren kennen.

De proeven hebben nu geleerd, dat het resorptievermogen van den dikken darm voor vet, bij dat van den dunnen darm, onder de gegeven omstandigheden, niet achterstaat.

Ik zeg: „het resorptie*vermogen*" en bedoel daarmede natuurlijk niet, dat ook in het normale leven de dikke darm, per eenheid van slijmvliesoppervlakte evenveel resorbeert als de dunne. Dat is ook niet het geval. Immers aan den dunnen darm pleegt het vet aangeboden te worden in een breiachtige, soms bijna vloeibare massa, terwijl de dikke darm het vet moet opnemen uit een meer vasten inhoud; wat natuurlijk minder gemakkelijk plaats heeft. Bovendien hebben de contenta, wanneer zij den dikken darm bereiken, reeds het grootste gedeelte van het vet afgegeven en zal ook daardoor, hetgeen in het normale leven de dikke darm aan vet opneemt, minder bedragen dan hetgeen de dunne darm resorbeert.

Wat onze proeven leeren is dit, dat wanneer dezelfde lipanine-zeepemulsie aangeboden wordt aan dikken en dunnen darm, door de eenheid van slijmvliesoppervlakte ongeveer een gelijke hoeveelheid vet geresorbeerd wordt.

Behalve in afgebonden darmlissen hebben wij nu ook nog de resorptie van vet bestudeerd bij een fistel van den dikken darm. Bij een grooten hond zagen wij uit een lipanine-zeepemulsie ongeveer 10 gram vet in 12 uren tot resorptie komen.

Bedenkt men nu dat deze quantiteit ongeveer dezelfde is, welke Plantenga in 24 uren in maximo tot resorptie kon brengen bij den mensch, wiens dikke darm een zooveel grootere slijmvliesoppervlakte bezit dan die van den hond, dan wordt het bijzonder waarschijnlijk dat men ook bij den mensch, bij het gebruik van lipanine-zeepemulsies een veel aanzienlijker vetresorptie tot stand zal kunnen brengen, dan men tot nu toe met andere emulsies bereikt heeft.

De emulsie met zeepoplossing biedt nog het praktische voordeel, dat ook de geresorbeerde zeep als zoodanig tot de vetopneming bijdraagt, aangezien, gelijk wij hebben aangetoond, de zeep in vet wordt omgezet.

Het zou vooral uit een practisch oogpunt van belang zijn, op systematische wijze te onderzoeken, welke de meest gunstige verhouding van lipanine en zeepoplossing zal zijn, en ook welke concentratie men aan de zeepoplossing te geven heeft om de resorptie zoo groot mogelijk te maken. Verder zal men dan langs systematischen weg moeten uitmaken, hoe de grootte der resorptie samenhangt met het volumen der geïnjicieerde emulsie en dus ook met de tijdelijke volgorde der inspuitingen.

Wij hebben echter het onderwerp in deze richting niet vervolgd.

Wel hebben wij ons beziggehouden met een andere vraag, namelijk deze: welken weg volgt het vet in de mucosa.

V. *Welken weg volgt het vet in de mucosa?*

A priori mag men wel aannemen, dat de vetkorreltjes, na de epitheliumlaag der Lieberkühnsche klieren te hebben doorloopen en in de lymphspleten te zijn binnengetreden, althans voor een deel met den lymphstroom zullen afgevoerd worden. Het overige vet zou dan den weg der in de lymphspleten gelegen bloedcapillaria moeten volgen, en aangezien in de mucosa van den dikken darm het lymphvaatstelsel betrekkelijk weinig ontwikkeld is, zou het dan zelfs niet onwaarschijnlijk zijn, dat de bloedcapillaria den voornaamsten afvoerweg vormden.

Intusschen zou de vraag kunnen gesteld worden: heeft men dan op andere plaatsen wel ooit een overgang van vet in bloedcapillaria waargenomen? En dan denkt men in de eerste plaats aan den dunnen darm. Dat daar een groot deel van het vet den weg der lymphvaten (chylvaten) volgt, zal wel door weinigen betwijfeld worden; doch of ook de bloedcapillaria een deel van het transport voor hun rekening nemen is tot dusverre nog altijd onbeslist gebleven.

Volgens CLAUDE BERNARD zou bij zoogdieren, gedurende de spijsvertering het serum der v. porta zoo wit als melk uitzien. Daarentegen leerden vergelijkende onderzoekingen van het vetgehalte van het bloed der v. porta en der a. carotis, op initiatief van HEIDENHAIN door BORNSTEIN [1]) ondernomen, dat het vetgehalte van het portabloed geringer was dan dat van de a. carotis.

Ook de proeven van ZAWILSKI [2]) schenen tegen een directe opneming van vet door de bloedcapillaria te pleiten. $18^1/_2$ uren na het nuttigen van een vetrijken maaltijd, terwijl de vetresorptie nog in vollen gang was, werd de inhoud van den ductus thoracicus naar buiten afgeleid, zoodat het bloed geen chyl meer ontving. Het vetgehalte van het bloed bedroeg slechts 0 05$^0/_0$; niet meer dus dan in hongertoestand.

Tegenover de resultaten van ZAWILSKI en BORNSTEIN moeten geplaatst worden die van VON WALTHER [3]) en van FRANK [4]). VON WALTHER constateerde dat van de 40—50 gr. van het geresorbeerde

---

[1]) HEIDENHAIN, Beiträge zur Histologie und Physiologie der Dünndarmschleimhaut. PFLÜGER's Archiv Suppl. 1888. S. 95.

[2]) ZAWILSKI, Die Abfuhrwege des Fettes. Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig Jahrg. XI. 1876.

[3]) VON WALTHER, Zur Lehre von der Fettresorption, DU BOIS-REYMOND's Archiv. 1890. p. 328.

[4]) FRANK, Die Resorption der Fettsäuren der Nahrungsfette, mit Umgehung des Brustganges. Ibid. 1892. p. 497.

Dezelfde, Zur Lehre der Fettresorption. Ibid. 1894. p. 297.

vet slechts een zeer klein deel door den ductus thoracicus werd afgevoerd. En FRANK nam waar, dat na onderbinding van den ductus thoracicus, de resorptie van vetzuren in den dunnen darm aanzienlijk was. „Deze waarnemingen", zegt HAMMARSTEN terecht in zijn leerboek over physiologische Chemie, „schijnen intusschen nauwelijks op de resorptie van *neutrale* vetten bij den mensch onder normale omstandigheden te kunnen worden overgebracht. MUNK en ROSENSTEIN konden namelijk bij hunne onderzoekingen bij een meisje, dat een lymphfistel aan het been had, ruim 60% van de per os gegeven vetten in het chyl terugvinden."

Men ziet dat er omtrent een directen overgang van vet in de bloedcapillaria nog weinig overeenstemming bestaat. Het wil mij toeschijnen dat ik er in geslaagd ben, met zekerheid aan te toonen dat in den dunnen darm van den hond de bloedcapillaria een aanzienlijk aandeel in de vetresorptie hebben.

Het experiment was het volgende.

Bij een in diepe narcose verkeerenden grooten hond wordt door een spleet in de linea alba een lis van den dunnen darm te voorschijn gehaald. Tengevolge van een vetrijk maal (brood met veel reuzel) dat het dier den vorigen avond laat ontvangen heeft, zijn de chylvaten prachtig geïnjicieerd. Op afstanden van 17 cM. worden bandjes door het mesenterium gestoken, vlak bij de aanhechting aan den darm. Met deze bandjes zullen aanstonds darmstukken afgebonden worden. Van het middelste darmstuk *b* worden de chylvaten zorgvuldig onderbonden. Van de aangrenzende stukken *a* en *c* niet. Vervolgens wordt de geheele lis flink uitgespoeld met een lauwwarme NaCl-solutie van 0.9 pCt. Dan worden de bandjes aangetrokken en aldus de lis in drie gelijke deelen verdeeld. In ieder der drie lissen worden 25 cc. eener lipanine-zeepemulsie gespoten, welke bestaat uit 200 cc. sapo medicatus van 5 pCt. + 50 cc. lipanine. Nadat nog terzijde van *a* en *c*, twee stukken *a'* en *c'*, na reiniging waren afgesnoerd, werd alles in de buikholte teruggebracht en deze gesloten.

Na 5 uren wordt de darm van het steeds nog in narcose verkeerende dier verwijderd en het dier gedood.

De bepalingen van het vetgehalte van den inhoud der lissen inclusive der mucosae brachten aan het licht, dat in *b*, waar dus de chylvaten onderbonden waren, toch geresorbeerd was 0.419 gr.; terwijl in *a* en *c*, dus bij niet onderbonden chylvaten, opgenomen was, resp. 0.714 gr. en 0.697 gr. vet. Drie andere proeven gaven een gelijkluidend resultaat.

Het lijdt dus geen twijfel of de bloedcapillaria bezitten het vermogen in ruime mate vet te resorbeeren.

Dit resultaat komt overeen met de proeven van MUNK en ROSENSTEIN bij den mensch, welke insgelijks leerden, dat slechts ongeveer 60 pCt. van het opgenomen vet door de chylvaten afvloeide.

Wat nu betreft de experimenten van andere onderzoekers, die een direct aandeel der bloedvaten aan de resorptie ontkennen, komt het mij voor, dat die van ZAWILSKI, gelet op het tegenwoordige standpunt onzer kennis, niet meer het recht hebben een uitspraak te doen. In de laatste jaren toch is gebleken dat in het bloed fermenten voorkomen (lipolytisch ferment van COHNSTEIN en MICHAËLIS, lipase van HANRIOT), welke het vermogen bezitten vet om te zetten. Wanneer dus ZAWILSKI vindt, dat bij afvoer van het chyl naar buiten, het bloed toch niet meer vet bevat dan er ongeveer in hongertoestand in gevonden wordt, dan sluit dit een opneming van vet door de bloedcapillaria niet uit; immers bij de langzame resorptie die het vet steeds ondergaat, kon hetgeen in de bloedbaan was overgegaan, geregeld ontleed worden.

Op dienzelfden grond kunnen ook vergelijkende vetbepalingen in verschillende bloedsoorten, zooals door BORNSTEIN zijn uitgevoerd, geen beslissend woord in de quaestie spreken. Daarbij komt nog, dat bij die experimenten niet is gelet op de beteekenis van het relatieve volumen van bloedlichaampjes en plasma voor de samenstelling van het totale bloed in de beide gevallen.

Men kan zich nu verder afvragen, of de vetkorreltjes als zoodanig in de bloedcapillaria worden opgenomen, dan wel eerst nadat zij misschien in een oplosbare verbinding zijn omgezet.

De proef van CLAUDE BERNARD doet het eerste wel onderstellen, doch sluit ook de tweede mogelijkheid niet uit.

Over deze vraag hoop ik weldra mededeelingen te doen.

Thans is reeds gebleken dat de bloedcapillaria in directen zin aan de vetresorptie in den dunnen darm deelnemen en het dus ook in den dikken darm hoogstwaarschijnlijk zullen *kunnen* doen.

Résumé.

1. Het kan thans als vastgesteld beschouwd worden, dat de dikke darm van den hond het vermogen bezit, vet te resorbeeren.

2. Dit vermogen is, in tegenstelling met hetgeen men tot dusverre meende, aanzienlijk, en staat zelfs bij dat van den dunnen darm niet achter.

3. Voor het tot stand brengen van zulk een aanzienlijke resorptie is het noodig een emulsie te nemen, welke langen tijd in den darm kan blijven bestaan.

Het gebruikelijke Na_2CO_3 is voor de bereiding van zulk een emulsie niet geschikt, nog minder het Na Cl, omdat beiden snel geresorbeerd worden en de emulsie daarmede ook spoedig wordt opgeheven. Een oplossing van sapo medicatus echter blijkt aan den gestelden eisch te voldoen.

4. Wat de zeepoplossing zelve betreft, het blijkt dat deze, hoewel veel langzamer dan het Na_2CO_3, geresorbeerd wordt en tijdens de resorptie, althans voor een deel, reeds in de mucosa wordt omgezet in vet.

Deze omzetting gaat in den uitgesneden darm nog voort; ja zelfs komt zij nog tot stand wanneer de mucosa fijngehakt is. Verhitting tot 80° echter heft genoemde eigenschap der mucosa op.

5. Wat aangaat den weg, dien het vet bij de resorptie in den dikken darm volgt, is het zeer waarschijnlijk dat een deel er van door de bloedcapillaria wordt afgevoerd. Althans voor den *dunnen* darm is dit door de boven beschreven proeven met zekerheid aangetoond.

Wiskunde. — De Heer Cardinaal doet eene mededeeling: „*Over eene toepassing der involutiën van hoogeren graad*”.

1. Een van de meest bekende vraagstukken uit de theorie van den kegelsnedenbundel is de bepaling van het aantal bijzondere kegelsneden in zulk een bundel, waarbij men dan éénе gelijkzijdige hyperbool, twee parabolen en drie rechtenparen verkrijgt. Meer moeilijkheden biedt het overeenkomstige vraagstuk uit de meetkunde in de ruimte, de bepaling van het aantal bijzondere kwadratische oppervlakken in een bundel dier oppervlakken (F^2-bundel). Wel is waar bewijst men gemakkelijk, dat er drie paraboloïden in een F^2-bundel voorkomen; het opsporen van het aantal der andere bijzondere oppervlakken biedt evenwel meer bezwaren.

Tot deze bijzondere oppervlakken kunnen de omwentelingsoppervlakken niet gerekend worden, daar deze aan twee voorwaarden moeten voldoen. Maar wel behooren de orthogonale (rechthoekige) hyperboloïden er toe, daar het zal blijken, dat deze slechts aan éénе voorwaarde gebonden zijn.

Het doel nu van deze mededeeling is na te gaan hoeveel recht-

hoekige hyperboloïden zich in een algemeenen F^2-bundel bevinden en vervolgens te bewijzen, dat de constructie daarvan zich tot een vraagstuk der synthetische meetkunde in het platte vlak laat terugbrengen, een vraagstuk, waarbij men de theorie der involutiën van hoogeren graad moet toepassen.

2. Volgens bepaling is eene hyperboloïde rechthoekig, wanneer de cyclische vlakken loodrecht staan op twee der beschrijvende rechten. Op het voetspoor van CLEBSCH [1]) kiezen we evenwel liever eene bepaling, waarbij gebruik gemaakt wordt van de doorsnijding der hyperboloïde met het vlak in het oneindige. Het onderzoek naar de rechthoekigheid geschiedt dan als volgt: Men bepale de snijding der hyperboloïde met het vlak in het oneindige (H^2); daarna bepale men de snijkoorden van H^2 met den imaginairen cirkel (C^2) in dat vlak; valt de pool van een dier snijkoorden ten opzichte van C^2 in H^2, dan is de hyperboloïde rechthoekig.

3. Door dit beginsel wordt het vraagstuk van de ruimte in het platte vlak overgebracht; bij de verdere behandeling doet zich evenwel het bezwaar voor van eene imaginaire kegelsnede C^2. Tot beter overzicht der vraag vervangen we het vlak in het oneindige voorloopig door een willekeurig vlak en den imaginairen cirkel door eene reëele, willekeurige kegelsnede en nu wordt de vraag als volgt geformuleerd:

Gegeven eene kegelsnede K^2 en een bundel kegelsneden, welks eveneens bestaanbare basispunten 1, 2, 3, 4 zijn; eene kegelsnede L^2 van den bundel te bepalen, zoodanig dat de pool van eene snijkoorde van K^2 en L^2 ten opzichte van K^2 op L^2 ligt.

4. Onderstellen we, dat L^2 gevonden ware, dan valt omtrent de oplossing nog de volgende opmerking te maken. Laat L^2 de kegelsnede K^2 snijden in de punten L_1, L_2, L_3, L_4; zij de pool van $L_1 L_2$ ten opzichte van K^2 L_{12} en laat L^2 door L_{12} gebracht zijn; dan zal L^2, volgens eene stelling, die bekend ondersteld wordt, ook door de pool L_{34} der overstaande koorde $L_3 L_4$ gaan [2]). De punten 1, 2, 3, 4, L_{12}, L_{34} liggen dus op ééne kegelsnede. Na deze opmerking kan overgegaan worden tot de constructie der meetkundige plaats van de polen, die men verkrijgt, als men L^2 den geheelen bundel laat doorloopen.

[1]) CLEBSCH-LINDEMANN, Vorlesungen über Geometrie, Band 2, Th. 1, p. 195, waar ook de litteratuur over dit onderwerp vermeld wordt.

[2]) STEINER-SCHRÖTER, Theorie der Kegelschnitte, II, 3te Aufl. p. 526, Aufgabe 90.

5. Zij A^2 eene kegelsnede van den bundel 1234; zij snijdt K^2 in de vier punten A_1, A_2, A_3, A_4. Deze vier punten doen zes gemeenschappelijke koorden $A_1 A_2$, $A_1 A_3$, $A_1 A_4$, $A_2 A_3$, $A_2 A_4$, $A_3 A_4$ ontstaan, die aanleiding geven tot zes polen $A_{12} \ldots A_{34}$. Is A^2 bewegelijk, dan ontstaan voor elken stand vier nieuwe snijpunten; deze viertallen bepalen op K^2 een involutie van den vierden graad. Het is namelijk duidelijk, dat wanneer A_1 wordt aangenomen en de kegelsnede A^2 geconstrueerd, A_2, A_3 en A_4 op K^2 ontstaan en dat omgekeerd wanneer een dezer laatste punten, b. v. A_2, wordt aangenomen A_1, A_3 en A_4 ontstaan. De verbindingslijnen der viertallen van punten omhullen eene kromme van de derde klasse C_3 [1]).

Wij kunnen den graad van de kromme C_3 op de volgende wijze bepalen: Construeer een der gemeenschappelijke raaklijnen t_1 van K^2 en C_3; laat T_1 het raakpunt van t_1 met K^2 zijn, dan is T_1 een dubbelpunt der involutie. Uit T_1 kunnen nog twee raaklijnen aan C_3 getrokken worden; zij snijden K^2 in de vertakkingspunten der involutie; deze vertakkingspunten zijn snijpunten van C_3 en K^2. Daar uit het aantal 6 der gemeenschappelijke raaklijnen volgt, dat er 12 dezer vertakkingspunten zijn, zoo snijdt C_3 de kegelsnede K^2 in 12 punten; C_3 is dus van den zesden graad en kan nu C^6 genoemd worden.

6. De meetkundige plaats der polen van de raaklijnen van C^6 ten opzichte van K^2 is de wederkeerige poolkromme C^3 van C^6; zij is van den derden graad en de zesde klasse. We denken ons nu weder een punt A_{12} op C^3, dit is de pool van koorde $A_1 A_2$ van K^2; A_1 en A_2 bepalen twee punten van de overeenkomstige kegelsnede A^2 van den bundel, die K^2 nog buitendien in A_3 en A_4 snijdt; A^2 snijdt tevens C^3 in de zes punten A'_{12}, $A'_{13} \ldots A'_{34}$. Maar buitendien zullen nevens A_{12} nog vijf andere polen op C^3 ontstaan, de polen der koorden $A_1 A_3$, $A_1 A_4$, $A_2 A_3$, $A_2 A_4$, $A_3 A_4$. Door het aannemen van één punt op C^3 ontstaan dus twee groepen ieder van 6 punten op C^3, de groep A en de groep A'. Is een der punten A willekeurig genomen, dan zal in het algemeen geen punt der groep A' met een punt der groep A samenvallen.

7. Uit het voorgaande kan men de navolgende gevolgtrekkingen afleiden:

---

[1]) R. STURM, Die Gebilde ersten und zweiten Grades der Liniengeometrie, I, p. 29. MILINOWSKI, Zur Theorie der kubischen und biquadratischen Involutionen, Zeitschrift f. Math. und Physik, 19, p. 212 vg.

a. Nemen we opvolgend de punten A_{12}, B_{12}, C_{12} . . . op C^3 aan, dan ontstaan er evenveel groepen van 6 punten; elk der punten eener groep kan de geheele groep ondubbelzinnig doen ontstaan; de punten A, B, C . . . vormen dus eene involutie van den 6^{den} graad op C^3.

b. Insgelijks vormen de snijpunten A', B', C' . . . van de kegelsneden met C^3 eene involutie van den 6^{den} graad.

c. Met één punt der groep A komt ieder punt der groep A' overeen; omgekeerd komt met één punt der groep A' ieder punt der groep A overeen; de beide involutiën zijn dus projectief.

d. De coïncidentiepunten der beide involutiën bepalen de kegelsneden, die de oplossing geven van het vraagstuk (3).

8. De projectieve involutiën op denzelfden drager C^3 zijn beiden van den 6^{den} graad; zij hebben dus 12 coincidentiën [1]). Deze coincidentiën kunnen op de volgende wijze nader omschreven worden:

C^3 snijdt K^2 in 6 punten; deze 6 punten zijn tevens de raakpunten op K^2 van de gemeenschappelijke raaklijnen van K^2 en C^6. Hieruit volgt, dat dit punten zijn, voor welke de eindpunten der snijkoorde in elkander gevallen zijn; alzoo zullen in deze punten kegelsneden van bundel 1 2 3 4 K^2 aanraken. Denken we ons nu een dezer punten T_1 gegeven, dan gaat door dit punt eene kegelsnede van den bundel, en daar deze K^2 aanraakt, valt de overeenkomstige pool ook in T_1; hieruit volgt:

De 6 snijpunten T_1 . . . T_6 van C^3 en K^2 zijn 6 der coïncidentiepunten der beide involutiën; er blijven dus nog 6 coïncidentiepunten te bepalen. Noemen we deze punten A_{12}, A_{34}; B_{12}, B_{34}; C_{12}, C_{34}; dan zal de kegelsnede door A_{12} K^2 in A_1, A_2, A_3, A_4 snijden en ook gaan door A_{34}, de pool van A_3 A_4. Hetzelfde geldt van de punten B_{12}, B_{34}; C_{12}, C_{34}. Het zestal punten kan dus in drie tweetallen verdeeld worden.

Terloops zij opgemerkt, dat het gevonden resultaat in overeenstemming is met het feit, dat 6 kegelsneden van een bundel raken aan eene willekeurige kegelsnede.

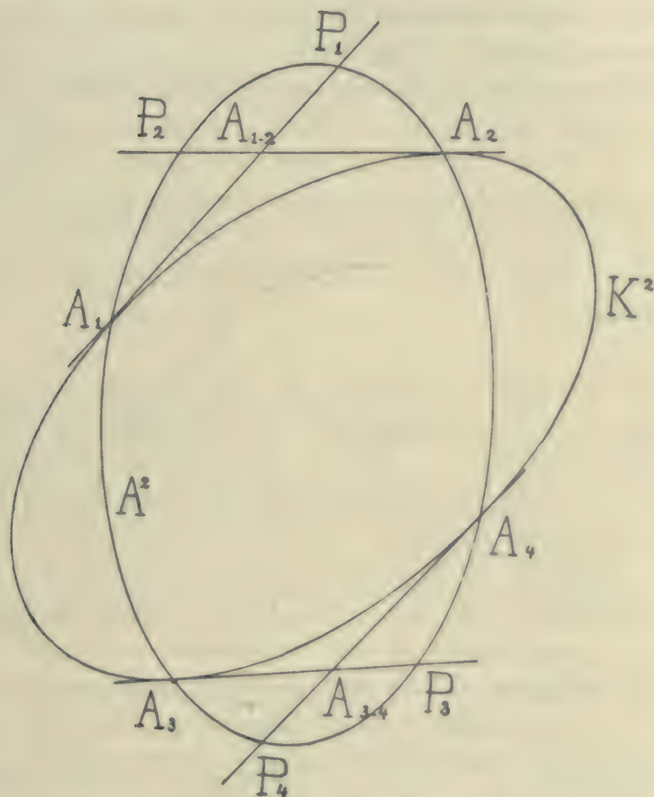
9. De gevonden drie tweetallen punten bepalen de drie kegelsneden, die aan de vraag zullen voldoen. We laten hier evenwel nog eene tweede afleiding volgen, die, zooals blijken zal, in verband

---

[1]) E. Kötter. Grundzüge einer rein geometrischen Theorie der algebraischen ebenen Curven. p. 88 vg.

staat met de theorie der dubbelpunten van krommen van hoogeren graad.

Zij weder A^2 eene kegelsnede van den bundel door 1 2 3 4; we denken twee der snijpunten van A^2 met K^2 geconstrueerd b.v. A_1 en A_2 benevens de pool A_{12} van $A_1\ A_2$ ten opzichte van K^2 (zie fig.)



De raaklijnen $A_1\ A_{12}$ en $A_2\ A_{12}$ snijden de kegelsnede A^2 ten tweeden male in de punten P_1 en P_2; op dezelfde wijze kan men ook de raaklijnen in de punten A_3 en A_4 benevens hare tweede snijpunten P_3 en P_4 bepalen. Wanneer A^2 den geheelen bundel doorloopt, beschrijven P_1, P_2, P_3, P_4 eene meetkundige plaats; gelijktijdig beschrijven de polen A_{12} . . . A_{34} de vroeger gevonden meetkundige plaats C^3. De kegelsneden, die de oplossingen vormen van het gestelde vraagstuk (3), zullen nu gebracht moeten worden door de snijpunten der kromme C^3 met de meetkundige plaats der punten P_1, P_2, P_3, P_4.

10. Ter bepaling van den graad der laatstgenoemde meetkundige plaats, neme men eene rechte l en bepale hoeveel punten deze er

mede gemeen heeft. We nemen weer een punt A_1 op l aan, trekken hieruit de twee raaklijnen aan K^2 en construeeren door elk der raakpunten de kegelsnede van bundel 1 2 3 4; daar er alzoo twee kegelsneden geconstrueerd kunnen worden, zullen er vier snijpunten A'_1, A'_2, A'_3, A'_4 op l ontstaan. Met één punt A_1 komen dus in de ontstaande correspondentie 4 punten A' overeen. Construeert men omgekeerd de kegelsnede door A'_1 gaande, dan gaat deze ook door een der andere punten A' b.v. A'_2; zij bepaalt vier snijpunten met K^2; de raaklijnen aan K^2 door die snijpunten bepalen, behalve A_1, nog drie punten A_2, A_3, A_4. Hieruit volgt dat met een punt A 4 punten A' overeenkomen en met een punt A' vier punten A. Tusschen de punten A en A' bestaat dus eene projectieve verwantschap 4—4, waaruit 8 coïncidentiën voortvloeien: de gezochte meetkundige plaats snijdt alzoo l in 8 punten, is dus eene kromme van den 8sten graad.

11. Deze kromme is evenwel in twee deelen te splitsen. Het is duidelijk, dat tot de snijpunten van raaklijnen aan K^2 met de veranderlijke kegelsnede A^2 ook K^2 zelf behoort; de overschietende kromme zal dus van den zesden graad zijn; we moeten nu nagaan of zij ook bijzondere punten zal hebben. Deze zijn de volgende:

a. De punten 1, 2, 3, 4 zijn dubbelpunten van K^6. Om dit te bewijzen beschouwen we het punt 1 en trekken daaruit de raaklijnen t_1 en t_2 aan K^2. Er is eene kegelsnede van bundel 1 2 3 4, die door het raakpunt van t_1 gaat en een tweede door het raakpunt van t_2; bij de beweging van de kegelsneden van den bundel zal dus 1 als punt der meetkundige plaats tweemaal doorloopen worden, 1 is dus een dubbelpunt, zoo ook 2, 3 en 4.

b. De snijpunten van K^6 met C^3 zijn dubbelpunten. C^3 is nl. de meetkundige plaats der polen $A_{13} \ldots A_{34}$; in deze polen komen twee raaklijnen samen; dit punt wordt dus bij de beweging door den bundel eveneens tweemaal doorloopen. Blijkbaar heeft men hier te doen met snijpunten van C^3 en K^6, die niet tevens op K^2 liggen, alzoo zijn dit de 6 vroeger gevonden punten A_{12}, A_{34}; B_{12}, B_{34}; C_{12}; C_{34}.

12. Nu blijkt het, dat de kromme K^6 10 dubbelpunten heeft en dus unicursaal is; van deze punten liggen er 6 op C^3; de overige 4 zijn 1, 2, 3, 4. Daar de 6 dubbelpunten 12 snijpunten van K^6 met C^3 vertegenwoordigen, zijn er nog 6 snijpunten meer; dit zijn nu blijkbaar de punten, waar C^3 tevens K^2 snijdt, zoodat hiermede alle snijpunten van C^3 en K^6 gevonden zijn.

Het is verder duidelijk dat de kromme K^6 de kromme K^2 in de zes gemeenschappelijke punten aanraakt, zoodat zij er verder geen punten meer mede gemeen heeft.

Verder zij opgemerkt, dat de 10 dubbelpunten een bijzondere ligging ten opzichte van elkander hebben. Zij zijn zoodanig gelegen, dat gedurig twee der punten A met de vier punten 1 2 3 4 op eene kegelsnede liggen. Dit stemt overeen met de meetkundige waarheid, dat de 10 dubbelpunten eener kromme van den zesden graad geen geheel willekeurige ligging ten opzichte van elkander kunnen hebben.

13. De stelkundige berekening geeft een overeenkomstig resultaat. Zij de hyperboloïde:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} = 1 .$$

Deze is rechthoekig als

$$\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} = \frac{1}{b^2} \quad \text{of} \quad \frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2} = \frac{1}{a^2} .$$

Gaat men uit van de algemeene vergelijking van een kwadratisch oppervlak:

$$a_{11} x^2 + a_{22} y^2 + a_{33} z^2 + \dots = 0$$

dan worden, gelijk bekend is, $\frac{1}{a^2}$, $\frac{1}{b^2}$, $\frac{1}{c^2}$ gegeven als wortels der vergelijking:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

of

$$\lambda^3 + 3 A \lambda^2 + 3 B \lambda + C = 0 ,$$

zoodat de voorwaarde, waaraan de drie wortels λ_1, λ_2, λ_3 zullen moeten voldoen, is:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \lambda_3 .$$

Nu is $\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3=-3A$, $\lambda_1\lambda_2+\lambda_1\lambda_3+\lambda_2\lambda_3=3B$, $\lambda_1\lambda_2\lambda_3=-C$, waaruit, na eenige herleiding, als betrekking der coëfficiënten:

$$27A^3-36AB+8C=0 .$$

In de coëfficienten der algemeene vergelijking uitgedrukt wordt dit:

$$27(a_{11}+a_{22}+a_{33})^3-$$
$$-36(a_{11}+a_{22}+a_{33})\left(a_{11}a_{22}+a_{22}a_{33}+a_{33}a_{11}-a_{12}^2-a_{23}^2-a_{31}^2\right)+$$
$$+8(a_{11}a_{22}a_{33})=0 ,$$

zoodat men ziet, dat dit eene betrekking is, waarin de coëfficienten in den derden graad voorkomen.

Heeft men nu een bundel oppervlakken van den tweeden graad, zoo substitueere men voor a_{11} de waarde $a_{11}+k\,b_{11}$; ter oplossing van k verkrijgt men eene derde machtsvergelijking, waaruit blijkt, dat er drie rechthoekige hyperboloïden in den bundel zijn, een resultaat, dat met de uitkomst der meetkundige beschouwing strookt.

Tot nu toe heeft de behandeling van het vraagstuk een algemeen karakter gedragen. Voor het volledig inzicht moet natuurlijk de willekeurige kegelsnede K^2 door den imaginairen cirkel vervangen worden; tevens zijn er vele bijzondere gevallen. Dit voert evenwel tot beschouwingen van te groote uitgebreidheid; deze mededeeling worde dus hier afgesloten.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN doet eene mededeeling: *„Over eenige bijzondere gevallen van de differentiaal-vergelijking van* MONGE."

Stellen als gewoonlijk p, q, r, s, t de eerste en tweede differentiaalquotienten eener functie z van twee onafhankelijk veranderlijken x en y voor, dan is de hierbedoelde differentiaal-vergelijking

$$Hr+2Ks+Lt+M=0$$

waarin H, K, L en M functiën zijn van x, y, z, p en q. Voor de oplossing dezer differentiaal-vergelijking heeft MONGE eene methode gegeven, die berust op het vinden van twee intermediaire integralen van den vorm

$$u=f(v)$$

waarin u en v afhankelijk zijn van x, y, z, p en q en f eene wille-

keurige functie voorstelt. Deze methode is echter gebrekkig, daar het bestaan van intermediaire integralen afhangt van zekere betrekkingen tusschen de coefficienten H, K, L en M, die tot dusverre niet bekend zijn. Ten einde deze methode meer praktisch te maken, heb ik getracht deze onbekende betrekkingen op te sporen. Deze betrekkingen zijn echter van zeer ingewikkelden aard; het is daarom dat ik mij aanvankelijk heb bepaald tot de eenvoudige gevallen, waarin de vergelijking van MONGE slechts uit twee termen bestaat. Voor deze gevallen is het mij gelukt de noodige en voldoende voorwaarden te vinden, waaraan de eenig overblijvende coefficient moet voldoen, zoo men onderstelt, dat de vergelijking twee intermediaire integralen bezit.

Uit deze voorwaarden heb ik voorts de meest algemeene vormen voor den eenig overblijvenden coefficient afgeleid en de bijbehoorende beide intermediaire integralen bepaald.

De uitkomst van dit onderzoek, voor zoover betreft de meest algemeene vormen van den coefficient en de beide bijbehoorende integralen zijn de volgende; daarbij stellen telkens f, φ, ψ willekeurige functiën voor van de argumenten die, waar het noodig is, tusschen haakjes vermeld zijn.

I. $r - \lambda s = 0$.

In dit geval is

$$\lambda = \frac{\psi(p)}{q - \varphi(y, p)}$$

en zijn de intermediaire integralen

$$q e^{-\int \frac{dq}{\psi}} + \int e^{-\int \frac{dp}{\psi}} \frac{\varphi}{\psi} dp = f(y)$$

$$z - (p - \psi) - \int \varphi \, dij = f(p)$$

II. $r - \lambda^2 t = 0$.

We hebben hier gemakshalve de onbekende coefficient door het quadraat eener functie λ voorgesteld; voor den algemeensten vorm van λ vinden we dan:

$$\lambda = \frac{A(AEN - Z^2) + 2AXZp - A(X^2 - {}^1/_4\beta^2)p^2}{Z^2 - AE(X^2 - {}^1/_4\beta^2) - AYZq + A^2 Nq^2}$$

waarin

$X = Ax + C, \quad Z = Az + B, \quad Y = 2y - 2\gamma + \beta.$
$N = (y-\gamma)\,(y - \gamma + \beta)$
en A, B, C, E, β en γ willekeurige constanten aanduiden.

Om de intermediaire integralen hier eenvoudig te kunnen uitdrukken, schrijven we:

$$A(V) = \frac{\partial V}{\partial q} - \lambda \frac{\partial V}{\partial p}$$

$$B(V) = \frac{\partial V}{\partial x} - \lambda \frac{\partial V}{\partial y} + (p - \lambda q) \frac{\partial V}{\partial z}$$

$$A_1(V) = \frac{\partial V}{\partial q} + \lambda \frac{\partial V}{\partial p}$$

$$B_1(V) = \frac{\partial V}{\partial x} + \lambda \frac{\partial V}{\partial y} + (p + \lambda q) \frac{\partial V}{\partial z}$$

De beide intermediaire integralen zijn dan

$$\frac{A^2(\lambda)}{\lambda^3} = f \left\{ \frac{B(\lambda)}{A(\lambda)} \right\}$$

$$\frac{A_1{}^2(\lambda)}{\lambda^3} = f \left\{ \frac{B_1(\lambda)}{A_1(\lambda)} \right\}$$

wanneer onder $A^2(\lambda)$ wordt verstaan $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial q} - \lambda \frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)^2$ en evenzoo onder $A_1{}^2(\lambda)$: $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial q} + \lambda \frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)^2$.

III. $r - \lambda = 0$.

In dit geval is alleen noodig dat λ onafhankelijk is van q. Men vindt dan de beide intermediaire integralen door uit het systeem simultane differentiaal-vergelijkingen

$$\frac{dx}{1} = \frac{dz}{p} = \frac{dp}{\lambda(x,y,z,p)} = \frac{dy}{0}$$

de drie onafhankelijke integralen u, v en w te bepalen en deze te verbinden tot

$$u = f(v)$$

$$u = f(w).$$

IV. $s - \lambda t = 0$.

Hier moet

$$\lambda = p\varphi(q) + \psi(x,q)$$

en zijn de beide intermediaire integralen

$$pe^{-\int \varphi dq} - \int e^{-\int \varphi dq} \psi dq = f(x)$$

$$(1 - q\varphi)y + z\varphi + \int \psi dx = f(q).$$

V. $s - \lambda = 0$.

Stelt U eene willekeurige functie van x, y en z voor, dan moet

$$\lambda = -\frac{\partial U}{\partial x} pq - \frac{\partial U}{\partial y} p - \frac{\partial U}{\partial z} + D$$

zijnde

$$D = e^{-U} \int e^{U} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) dz - e^{-U}\, W(xy)$$

waarin W eene willekeurige functie van x en y beteekent. Deze uitkomst werd reeds aangegeven door GOURSAT, Equations aux dérivées partielles du second ordre II p. 88.

De beide intermediaire integralen worden hier

$$qe^{U} - \int e^{U} \frac{\partial U}{\partial y}\, dz + \int W(xy) dx = f(y)$$

$$pe^{U} - \int e^{U} \frac{\partial U}{\partial x}\, dz + \int W(xy) dy = f(x).$$

VI. $t - \lambda = 0$.

In dit geval is alleen noodig dat λ onafhankelijk is van p. Men vindt dan de intermediaire integralen door de drie integralen u, v, w van

$$\frac{dx}{0} = \frac{dy}{1} = \frac{dz}{q} = \frac{dq}{\lambda(x,y,z,q)}$$

te verbinden tot

$$u = f(v)$$
$$u = f(w).$$

Opmerking. Het schijnt dat de vorm sub I nog algemeener gekozen kan worden.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt een opstel aan van den Heer ERNST COHEN: „*De Enantiotropie van het Tin.* (III).

1. Bij de voortzetting van het onderzoek over de beide modifikaties van het tin werd in de eerste plaats, ten einde het verschijnsel op grootere schaal te kunnen waarnemen, een groot blok Bancatin van ± $^1/_2$ kilo met grauw tin geënt en daarna, in aanraking met pinkzoutoplossing, gedurende 3 weken op — 5° C. gehouden. De bijgaande figuur, naar een photographie gemaakt, toont, dat het geheele oppervlak bezaaid is met de grauwe wratten, waartusschen nog slechts op enkele plaatsen het metaal in de oorspronkelijke zilverwitte kleur is waar te nemen.

Nu eenmaal de omzetting is ingeleid, gaat de verwoesting bij kamertemperatuur voort.

2. Dat het verschijnsel van den spontanen overgang van het witte tin in de grauwe modifikatie zich ook hier te lande heeft voorgedaan, moge blijken uit de volgende meedeelingen, die ik aan DR. VAN DER PLAATS te Utrecht te danken heb. In 1883 werd ontdekt, dat het water der Utrechtsche Waterleiding lood bevatte. Sedert dien tijd werden uitsluitend looden buizen met tinnen voering in gebruik genomen. In het begin van 1884 deelde de firma HAMBURGER te Utrecht, welke die buizen maakte, mede, dat een aantal blokken Banca tin in haar magazijnen grauw en bros waren geworden. Bij analyse vond DR. V. D. PLAATS, dat het grauwe metaal 99,9 pCt. tin bevatte en dus als zuiver tin was te beschouwen. Met borax en cyaankalium omgesmolten, ontstond er een behoorlijke regulus van gewoon tin. De firma HAMBURGER smolt daarna de grauwe blokken tin eveneens op die wijze om, jammer echter, ook een hoopje, dat DR. V. D. PLAATS nader had willen onderzoeken.

Interessant is verder het feit, dat, toen DR. V. D. PLAATS later met den Heer CORNELIS DE GROOT, oud-chef van het mijnwezen in Ned. Indië, een der pionieren van de Biliton-Maatschappij, over het verschijnsel sprak, deze antwoordde, dat het verschijnsel hem bekend was en daaraan toevoegde: „En het is gemakkelijk weg te nemen: wij zetten zulk tin maar in de zon, door het licht verdwijnen de vlekken."

Dat hier de warmtestralen, niet de lichtstralen, de oorzaak van het verdwijnen der vlekken zijn, zal men uit het hier en vroeger meegedeelde gemakkelijk inzien.

3. In de vorige meedeeling (II) is er op gewezen,[1]) dat de snelheid der reactie

wit tin → grauw tin

van — 83° C. af stijgt, bij — 48° een maxima waarde bereikt, om ten slotte, bij + 20° C. nul te worden.

Gelijk de kurve in die meedeeling doet zien, is de snelheid tusschen + 10° en + 20° uiterst gering. Er zouden, indien men de omzetting in dat temperatuurinterval wilde bestudeeren, waarnemingstijden van vele jaren noodig zijn.

Omgekeerd, wanneer men over een stuk tin beschikt, dat gedurende zeer langen tijd aan temperaturen binnen dat interval is blootgesteld geweest, dan bestaat de mogelijkheid, dat zulk een stuk van de witte in de grauwe modificatie is overgegaan.

4. Door de welwillendheid van Dr. W. REINDERS, op dit oogenblik te Londen vertoevend, en van Dr. GOWLAND aldaar, kwam ik in het bezit van een stuk van een antieke tinnen schaal, opgegraven in Engeland in de buurt van Appleshaw, Hants.

Omtrent de voorwerpen, op die plaats in een oude Romeinsche villa opgedolven, zegt ENGLEHEART[2]) in een verhandeling, dateerend van 25 Nov. 1897:

About the set of metal vessels from Appleshaw now exhibited, I will say little, since they are submitted for the opinion of experts. It was my curious good fortune to hit upon them at once in a first experimental trench dug on the site already mentioned, one mile south of my house. They appeared to be designedly hidden in a pit sunk through a cement floor, 3 feet below the surface of the field. The smaller vessels were carefully covered by the larger dishes. One suggestion I may make with regard to their date. Lying at the floor below which they were buried was a fragment of wall plaster bearing a peculiar pattern of red flower buds on a white ground, absolutely identical with plaster found in the Clanville Villa. Now the inscribed stone found in the latter proves that the house was inhabited in the year 284 a. D., while the coins cease with Decentius, 351 a. D.

---

[1]) Verslag der Vergader. van 30 Sept. 1899, pag. 102.

[2]) On some Buildings of the Romano-British Period, discovered at Clanville, near Andover and on a Deposit of Pewter Vessels of the same Period, found at Appleshaw, Hants, communicated to the Society of Antiquaries by the Rev. G. H. Engleheart, M. A., with appendixes by Charles H. Read Esq. Secretary and William Gowland, Esq. F. S. A. F. C. S., Associate R. S. M.

Therefore, on the not unreasonable suppositions (1) that the plaster as found represents the wall-decoration of the houses at the time of their destruction or abandonment, (2) that the identity of design shows a correspondence of dates, (3) that the vessels were concealed when the house was abandoned, we may assign the vessels to a period not by many years removed from 350 a. D.

Dr. GOWLAND [1]) voegt hieraan de volgende opmerkingen toe omtrent de schaal n°. 27, tegenwoordig in het Britsch Museum te Londen bewaard.

„27. Portion of low vase, probably of oval section; foot rim. Height $2^1/_2$ inches, diameter uncertain, about 8 inches.

Composition:

Tin	Lead	Iron	Copper	Oxygen, carbonic → acid and loss
94.35pCt	5.06	trace	trace	0.59.

The extraordinary molecular change which the metal of this vessel has undergone is of more interest to the physicist and metallurgist than to the antiquary; a brief note respecting it, however, cannot be omitted here. The metal is not much oxydised, yet it is so exceedingly brittle that it can be easily broken with the fingers. The effect of time upon it has resulted in a complete alteration of its molecular structure, the mass of the alloy being converted into an agglomeration of crystals, and to this its brittleness is due. On melting and casting a small fragment I found that the cristalline structure disappeared and the metal regained its original toughness."

Deze waarnemingen pasten zoo geheel in het kader der tot dusver verkregen resultaten, dat het alleszins der moeite waard scheen om na te gaan, of het tin van de beschreven schotel in de grauwe modifikatie was overgegaan.

5. Een dilatometer werd met 4.8 gram van het materiaal, afkomstig van de antieke schaal, gevuld. Als meetvloeistof in de kapillair diende petroleum. De dilatometer werd in een bad gebracht, welks temperatuur langzaam steeg. De intredende omzetting verried zich aan een sterke daling van het petroleumniveau in de kapillair. Die daling bedroeg 537 mm.

Het witte tin was dus in de grauwe modifikatie omgezet geweest.

De volgende kleine berekening doet zien, dat de overgang vrij wel volledig had plaats gevonden:

Nemen wij als s. w. van het witte tin voorloopig 7.3 aan, als

---

[1]) l. c. pag. 12 en 14.

dat van het grauwe 5.8, dan moeten de 4.8 gram, die volgens GOWLANDS analyse 94.35 pCt. tin bevatten, bij den overgang grauw tin → wit tin een volumeafname van

$$\frac{4.8 \times 0.943}{5.8} - \frac{4.8 \times 0.943}{7.3} = 0.16 \text{ ccm.}$$

vertoonen.

1 mm. der dilatometerkapillair had een inhoud van 0.00028 ccm., 537 mm. daling correspondeeren dus met een volumeafname van het tin van 537 × 0.00028 ccm. = 0.15 ccm.

Terwijl dus, indien het witte tin geheel in de grauwe modifikatie ware overgegaan, de volumeafname bij de dilatometerproef had moeten bedragen 0.16 ccm., vinden wij 0.15 ccm.

Wij mogen uit deze proef concludeeren, dat inderdaad het witte tin der antieke schotel nagenoeg geheel in de grauwe modifikatie was overgegaan.

Nadere inlichtingen omtrent de jaartemperatuur der streek, waar de bedoelde schotel was opgegraven, heb ik aan Dr. VAN DER PLAATS te Utrecht te danken.

Volgens BARTHOLOMEW, Physical Atlas, Edinburgh, 1899, is de gemiddelde jaartemperatuur aldaar 10° C. Aan de aardoppervlakte is de jaarlijksche schommeling ± 12°.2. Onder den grond is die natuurlijk geringer. Seculaire variatie is niet bekend. Uit deze berichten blijkt dus, dat de temperatuur, aan welke de schotel gedurende de 22 eeuwen is blootgesteld geweest, niet gedurende lange perioden boven 20° C. gestegen kan zijn.

6. In de vorige meedeeling over de enantiotropie van het tin is de snelheid der omzetting.

Wit tin → grauw tin

bij verschillende temperaturen bepaald. Daar nu gebleken was, [1]) dat de omzetting

grauw tin → wit tin

(d. i. boven + 20° C.) zonder toevoeging van pinkzoutoplossing bij 25° nog zeer langzaam verloopt, scheen het mogelijk ook boven de overgangstemperatuur die snelheid te bestudeeren.

Bij de tot dusverre onderzochte systemen, die een overgangspunt vertoonen, heeft de omslag boven die temperatuur zoo snel plaats, dat snelheidsbepalingen onmogelijk worden.

Ik vulde een dilatometer met ± 30 gram grauw tin en vulde hem met water als meetvloeistof aan. Op deze wijze kan men het zuivere verschijnsel bestudeeren.

---

[1]) Verslag der Vergad. van Juni 1899. Pag. 38.

De dilatometer werd in een thermostaat geplaatst, welks temperatuur met een electrischen regulator binnen 0,03° konstant gehouden kon worden. Op de porseleinen millimeterschaal achter de kapillair werd nu de stand der vloeistof telkens afgelezen; de bijbehoorende tijden werden met een chronometer (in $^1/_5$ sec.) gemeten.

Ten einde de massa, die zich omzette, bij alle temperaturen als konstant te kunnen beschouwen, liet ik bij elke temperatuur slechts weinig tin omzetten.

Temperatuur	Tijd (in minuten)	Daling v/h vloeistofniveau in mm.	Daling per uur.	
30°,0	60	7,2	7,2	
30°,0	60	7,25	7,25	
31°,0	40	13,0	19,50	
32°,0	51	30,0	35,0	
33°,0	6	10,75	107,5	106,2
33°,0	6	10,5	105,	
34°,0	6	17	170	180
34°,0	6	19	190	
35°,0	3	25	500	
35°,0	$5^1/_2$	44	500	

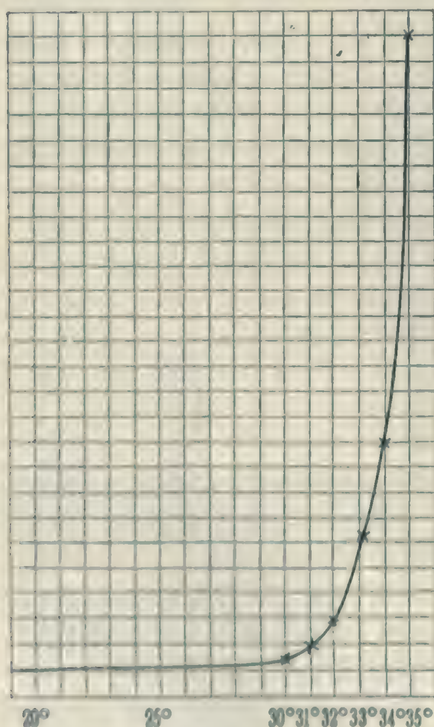


Fig. 2.

Bij 40°,0 was de snelheid zoo groot, dat ik haar niet meer kon meten.

In nevenstaand fig. zijn de metingen opgenomen. De abscissen stellen temperaturen, de ordinaten snelheden voor.

Amsterdam, Scheikundig Laboratorium der Universiteit.
November 1899.



BLOK BANCA TIN MET TINPEST.
Geënt met grauw Tin; in Pinkzoutlossing.
27 Sept.—13 Oct. 1899. Temp. —5° C.
Vergrooting $1^1/_2$ lin.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt een opstel aan van den Heer ERNST COHEN: *„De vermeende Identiteit van rood en geel Kwikoxyd.”* (Eerste mededeeling).

1. Eenige jaren geleden, (1895), gaf OSTWALD in een referaat [1]) over VARETS thermochemische bepalingen, [2]) het roode en gele kwikoxyd betreffend, als zijne meening te kennen, dat het twijfelachtig was, of die modifikaties *isomeer* zijn. Hij voegde daaraan de opmerking toe: „waarschijnlijk zijn zij alleen door de grootte der deeltjes, d. w. z. mechanisch verschillend.”

Korten tijd na dit referaat heeft OSTWALD het resultaat van eenige metingen meegedeeld, [3]) die op zijn verzoek door THOR MARK waren uitgevoerd, ten einde te onderzoeken, of wij hier voor een geval van *identiteit* of *isomerie* staan.

OSTWALD komt tot het besluit: „die beiden Arten des Quecksilberoxyds sind nicht mehr verschieden als kristallisiertes und gepulvertes Kaliumbichromat (welche einen ähnlichen Farbenunterschied zeigen); sie sind nicht isomer, sondern identisch.”

Deze conclusie is gevestigd op de volgende proefnemingen: Een elektrische cel, opgebouwd volgens het schema:

Kwik	Rood oxyd in kaliloog	Geel oxyd in kaliloog	Kwik

vertoonde volgens de metingen van MARK een potentiaalverschil kleiner dan 0,001 Volt, daar, gelijk OSTWALD zegt, „mit dem benutzten Elektrometer, welches 1—2 Millivolt messen liess, kein Ausschlag beobachtet werden konnte.”

Behalve deze elektrometrische oplosbaarheidsbepaling werden nog oplosbaarheidsbepalingen der beide oxyden in broomkaliumoplossing, joodkaliumoplossing en natriumthiosulfaatoplossing uitgevoerd. De alkalisch geworden oplossingen [4]) werden na de verzadiging met HCl getitreerd. Daarbij verbruikten telkens gelijke volumina der

Broomkaliumoplossing na verzadiging met		Joodkaliumoplossing na verzadiging met		Natriumthiosulfaatoplossing na verzadiging met	
Rood oxyd.	Geel oxyd.	Rood oxyd.	Geel oxyd.	Rood oxyd.	Geel oxyd.
6,16 ccm. HCl.	6,20 ccm. HCl.	49,82 ccm. HCl.	49,64 ccm. HCl.	51,84 ccm. HCl.	51,98 ccm. HCl.
				51,75 „	51,80 „
				51,81 „	51,82 „

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie 17. 183 (1895).
[2]) C. R. 120. 622 (1895)., Ann. de chim. et de phys. (7) 8, 79 (1896).
[3]) Zeitschrift für phys. chemie 18, 159 (1895).
[4]) Zie BERSCH, Zeitschrift für phys. Chemie 8, 383 (1891).

„Durch diese Versuche ist übereinstimmend bewiesen, dass die *freie* Energie der beiden Formen des Oxyds gleich ist; da durch die Versuche von VARET das gleiche für die *gesamte* Energie bewiesen ist, so geht notwendig der oben gezogene Schluss hervor, dass beide Formen identisch sind."

2. Bij mijne onderzoekingen over het verschil in vrije energie der beide isomere vormen van het tin, het grauwe en het witte, [1]) waarvan ik de details der metingen binnenkort zal meedeelen, was mij gebleken, dat dit verschil bij die vormen zeer gering is. Zelfs wanneer men vrij ver (20 graden b.v.) van de overgangstemperatuur verwijderd is, is dit verschil van de orde van slechts enkele Millivolts.

Wanneer men nu in een geval als bij het tin, waar de isomerie zoo duidelijk uitgesproken is, slechts dergelijke kleine verschillen tusschen de vrije energie der modifikaties vindt, dan ligt het voor de hand aan te nemen, dat de maat met welke OSTWALD in het geval van het roode en gele kwikoxyde heeft gemeten (1 à 2 Millivolt) veel te groot gekozen is om met alle zekerheid tot het niet bestaan van een verschil in vrije energie der modifikaties te mogen concludeeren.

Ik besloot dus het verschil in vrije energie tusschen rood en geel kwikoxyd te bepalen, daarbij als eenheid kiezende eene maat, die duizend maal zoo klein was als die van OSTWALD ($^1/_{1000}$ millivolt).

3. Er is in 1892 een onderzoek verschenen van GLAZEBROOK en SKINNER [2]) waarin een aantal waarnemingen beschreven staan, die implicite van belang zijn voor de vraag, die ons hier bezighoudt:

GLAZEBROOK en SKINNER onderzochten de E. K. van het GOUY normaal element, [3]) dat aldus is samengesteld:



Hg — HgO — 10 % Zinksulfaatoplossing — Zn.

en vonden een groot verschil tusschen de E. K. der elementen, geconstrueerd met geel resp. met rood kwikoxyd.

Zij vonden voor de E. K. van het GOUY element met rood oxyd op den bodem 1,384 Volt, voor die van het element met het gele oxyd op den bodem 1,391 bij 12° C.

Hieruit zou men besluiten, dat het verschil in vrije energie tus-

---

[1]) Zie ERNST COHEN, Een nieuwe soort overgangselementen (zesde soort) deze Verslagen 1899 pag. 106.

[2]) Phil. Trans. of the Royal Society 183. 367 (1892).

[3]) Journal de Physique Tome VII (1888), p. 532.

schen rood en geel kwikoxyd van de orde 7 Millivolts was, terwijl OSTWALD dit als kleiner dan 1 Millivolt aangeeft.

Ook van deze zijde scheen een uitvoerig en nauwkeurig onderzoek gewenscht.

4. Bevreemdend was het reeds aanstonds, dat noch OSTWALD noch GLAZEBROOK en SKINNER iets zeggen over de zuiverheid der gebruikte stoffen, terwijl die toch, bij de groote gevoeligheid der elektrische metingen, van het hoogste belang is. Sporen van verontreinigingen kunnen immers bij bepalingen, als door hen uitgevoerd, enormen invloed op de gemeten E. K. uitoefenen.

Hierbij komt, dat de bereiding van absoluut zuiver kwikoxyd, zoowel van het roode als van het gele, tot moeilijker preparatief chemisch werk gerekend moet worden, gelijk uit het volgende kan blijken:

Vier preparaten (uit verschillende fabrieken afkomstig) van het roode kwikoxyd, (hydrargyrum oxydatum rubrum praecipitatum pro analysi) en het gele (hydrargyrum oxydatum via humida paratum pro analysi) waren onbruikbaar, wegens de vele verontreinigingen, die ze bevatten.

In het roode en gele oxyd, afkomstig van MERCK te Darmstadt, kon ik met analytische middelen sporen van verontreinigingen niet aantoonen; deze preparaten dienden dan ook als uitgangspunt bij het verder onderzoek.

Het water, dat voor de bereiding der gebruikte oplossingen dienst deed, was van groote zuiverheid en bezat een geleidend vermogen van 1×10^{-6}. Het was in een zwaar vertinden koperen ketel onder toevoeging van een spoor phosphorzuur gedistilleerd; de middelste fractie werd gebruikt, het koolzuur op de bekende wijze door lucht doorleiden weggenomen.

De gebruikte kaliloog (zie later) was met dit water uit kalium bereid onder afsluiting van het koolzuur der lucht.

Het kwikzilver was, na voorloopige reiniging, tweemaal in vacuo gedistilleerd. Alle glazen vaten, flesschen enz. waarmee de gebruikte stoffen in aanraking kwamen, waren uitgestoomd.

5. Ik konstrueerde nu een element van nevenstaanden vorm (Fig. 1). *a* en *b* zijn glazen buisjes 7½ cM. hoog, 2 cM. wijd, beneden voorzien van kapillairen, die naar boven zijn omgebogen en tot 2 cM. boven de caoutchoucstoppen *k k* doorloopen. Hierdoor is het mogelijk het geheele apparaat onder water te plaatsen, zonder dat dit met de platinadraden P_1 en P_2, die vóór iedere proef werden uitgegloeid, in aanraking komt. Deze eindigen in de kwik, die op den bodem van *aa* en *bb* wordt geschonken. Hierop ligt in *aa* een laag van 1 cM. rood HgO, in *bb* van geel HgO. De laag oxyd werd

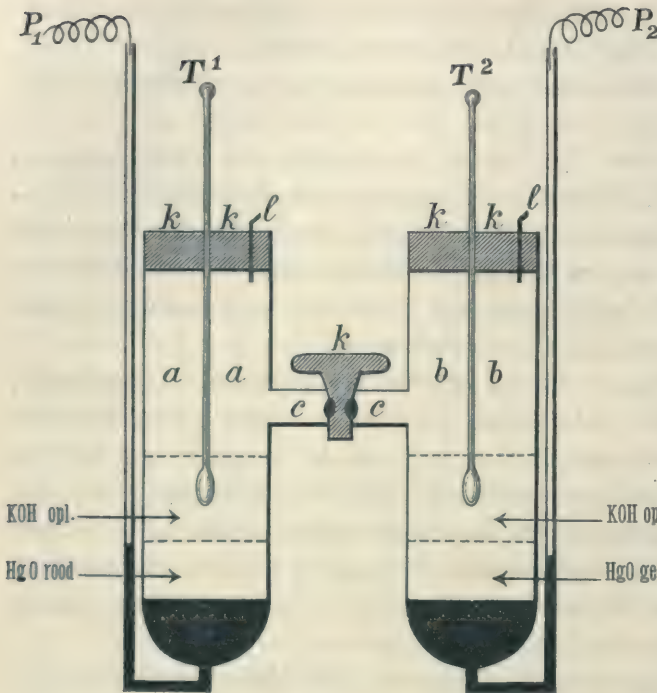


Fig. 1.

dik genomen ten einde daardoor het kwikoppervlak der electroden onbeweeglijk te maken. Ongelijkmatige golvingen in de oppervlakte der elektroden kunnen immers volgens HELMHOLTZ's metingen aanleiding geven tot potentiaalverschillen tusschen die electroden, welke hier natuurlijk vermeden moesten worden. De beide beenen en het verbindingsstuk *cc* met kraan *k* werden met kaliloog (± 15 pCt.) gevuld, terwijl de kraan gesloten bleef. Daardoor wordt bereikt, dat de twee oxyden bij het gereed maken van het element elk in hun eigen afdeeling blijven. Na de vulling worden de beide beenen onmiddellijk met caoutchoucstoppen *k* en *k* gesloten. Door beide gaat een thermometertje van ANSCHÜTZ T^1 en T^2 (in $^1/_5$° verdeeld), terwijl kapillaire buisjes *l* en *l* de lucht laten ontwijken. Die buisjes worden dadelijk na de vulling afgesloten, ten einde te beletten, dat er water in het element dringt bij de latere plaatsing in de thermostaat.

Het aanbrengen der thermometers is noodzakelijk, daar geringe temperatuurverschillen der vloeistoffen of van de kwik in de beide beenen van het element tot thermostroomen aanleiding zouden kunnen geven, die bij de meting van zoo kleine potentiaalverschillen als die, om welke het hier te doen is, tot storingen aanleiding zouden kunnen geven.

6. Omtrent de inrichting en den gang der metingen moeten wij hier wat uitvoerig zijn, daar de waarde van de resultaten er ten nauwste mede samen hangt. Gedurende het geheele onderzoek stond het element met de normaalelementen in het donker. De invloed dien het licht op geel en rood kwikoxyd uitoefent is nl. nog niet voldoende bestudeerd, om te kunnen uitmaken of dit agens invloed op de te meten *E. K.* zou kunnen uitoefenen.

Nadat het element op de aangegeven wijze was samengesteld, werd het in een thermostaat gedompeld, welks temperatuur met behulp van een toluolregulator op 25°,0 gehouden werd. Met behulp van dezen regulator en de aanbrenging van een roertoestel (kleine stoombootschroef, die met een heetluchtmotor van HEINRICI dag en nacht in beweging werd gehouden) was het mogelijk gedurende den ganschen tijd der waarnemingen (± 6 weken) de temperatuur op 25°,0 te houden, terwijl de grootste variaties, met een thermochemischen thermometer gecontroleerd, 0°,004 C. niet te boven gingen. Die schommelingen, welke binnen 15 minuten plaats vonden, konden natuurlijk in 't element zelf niet optreden. Buitendien kwam het er slechts op aan, dat beide beenen van het element dezelfde temperatuurvariaties ondergingen.

In dezelfde thermostaat waren de normaalelementen geplaatst, welke bij de metingen, volgens de compensatiemethode van POGGENDORFF, dienst deden.

Die normaalelementen waren:

1. Een WESTON-element gemaakt in April 1899.
2. Een CLARK-element *A* „ in Januari 1899.
3. Een CLARK-element *B* „ in Januari 1899.

Als werk-element diende een kleine accumulator. [1])

Daar alle metingen gereduceerd werden op de *Westoncel*, scheen het nog van belang, ook deze van tijd tot tijd te controleeren. Dit geschiedde met de twee CLARK-cellen; gelijk zal blijken bleef de E. K. van het WESTON element absoluut konstant gedurende den geheelen tijd der metingen. (Zie Tabel I.)

TABEL I.

Datum	Verhouding $\frac{\text{E. K. Clark A } 25°}{\text{E. K. Weston } 25°}$	Verhouding $\frac{\text{E. K. Clark B } 25°}{\text{E. K. Weston } 25°}$
1 October	1.3946	1.3945
10 October	1.3946	1.3945
20 October	1.3946	1.3945
27 October	1.3946	1.3945
10 November	1.3946	1.3945
20 November [2])	1.3946	1.3945

[1]) Deze accumulatoren van zeer geringe afmeting (55 × 42 × 150 m.m.) met capaciteit van 5,5 A. U. (gewicht gevuld, 880 gr.) geleverd door de Berliner Accumulatorenfabrik, Andreas Strasse 32, Berlin (O) voor den prijs van 3 Mark, zijn voor dergelijke metingen zeer aan te bevelen. Mijn vriend Dr. BREDIG te Leipzig maakte mij op deze cellen opmerkzaam.

[2]) De groote betrouwbaarheid der normalen blijkt bovendien uit het feit, dat bij een ander onderzoek op 17 Juni 1899 dezelfde verhoudingen 1.3946 en 1.3945 gevonden waren.

Nemen wij voor de E. K. der CLARK-elementen naar de volkomen overeenstemmende bepalingen van KAHLE [1]) en CALLENDAR en BARNES [2]) bij 25°,0 de waarde 1,4202 Volts aan, dan geven deze bepalingen: E. K. WESTON 25°,0 = 1,0184 Volts, terwijl uit de vergelijking van JAEGER en WACHSMUTH [3]) volgt: E. K. WESTON bij 25°,0 = 1.0184 Volt.

Onze standaard was dus tijdens het geheele onderzoek zeer betrouwbaar.

Als nulinstrument diende een uiterst gevoelige THOMSON'sche spiegelgalvanometer. De gebruikte thermometers waren vergeleken met een door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt gecontroleerden thermometer.

De thermometer, die de temperatuur van de thermostaat aangaf, was in $^1/_{10}$° verdeeld.

7. In de eerste plaats werd nu een serie metingen uitgevoerd met het *roode* en *gele* oxyd van MERCK, die, nadat gebleken was, dat er langs analytischen weg verontreinigingen niet in konden worden aangetoond, zonder meer gebruikt werden.

Ik bepaalde nu eerst het potentiaalverschil rood HgO — rood HgO, door samenstelling van een element naar 't schema:

Hg — rood HgO — kaliloog — kaliloog — rood HgO — Hg.

Het potentiaalverschil bleek kleiner te zijn dan 0,000001 Volt [4]).

Op dezelfde wijze werd het potentiaalverschil geel HgO — geel HgO gemeten.

Ook dit bleek kleiner te zijn dan 0,000001 Volt.

8. Hierop volgde de bepaling van het potentiaalverschil rood HgO — geel HgO. Hierbij deed zich een interessant verschijnsel voor, dat a priori voorspeld kon worden.

Bekend is, dat de beide oxyden zich verschillend gedragen tegenover een aantal reagentien en wel in dien zin, dat de snelheid, waarmede zij reageeren, een verschillende is. Zoo lost b.v. het gele oxyd sneller in zuren op dan het roode.

Wanneer nu, zooals te wachten was, het evenwicht der beide oxyden in de loog, in het element aanwezig, met verschillende snelheden bereikt wordt, dan was te verwachten, dat de E. K. van

---

[1]) Zie Thatigkeitsbericht der Physikalisch Technischen Reichsanstalt 1896/97. Zeitschrift fur Instrumentenkunde 17, 144 (1897); WIEDEMANN's Annalen 64, 94(1898). Zeitschrift für Instrumentenkunde 1898. 161.

[2]) Proc. of the Royal Society 62, 132 (1897).

[3]) WIED. Annalen 59. 575 (1896) en Zeitschrift für Instrumentenkunde 1898. 161.

[4]) De grens der metingen!

ons kwikoxyd-element, beschouwd als tijdfunctie, zou toenemen tot zeker maximum, om daarna tot het bereiken eener konstante waarde te dalen, die het intreden van het evenwicht zou aanwijzen.

Dat het bereiken der eindwaarde lang zou duren, was te voorzien, aangezien wij niet in het element roerden, en de geheele verzadiging der vloeistof met HgO door diffusie moest plaats grijpen.

De juistheid dezer opvattingen wordt nu door alle proeven numerisch bewezen. Ik geef in de volgende tabel onder t den tijd in uren sedert de samenstelling van het element, onder $E.K.$ de elektromotorische kracht van het element (bij 25°,0) op de opgegeven tijden, uitgedrukt in millivolts.

TABEL II.

t. (uren)	E. (Millivolts)	t (uren)	E (Millivolts)
0	0,585	61	1.037
$^3/_4$	0,759	73	0,876
$1^1/_2$	0,843	97	0,756
$5^1/_4$	1,066	121	0,721
24	1,237	147	0,703
$29^3/_4$	1,237	171	0,686
49	1,169	194	0,685
		241	0,685

Brengen wij het verloop der $E.K.$ in teekening als functie van den tijd, dan ontstaat de kurve in fig. 2. Na 24 uren wordt er een

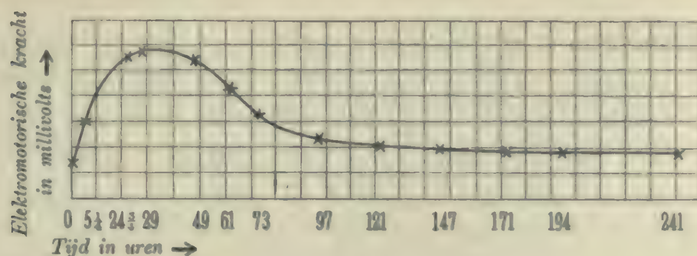


Fig. 2.

maximum bereikt, terwijl de evenwichtstoestand eerst na 171 uren intreedt, die dan nog gedurende 70 uren gecontroleerd werd.

Volgens deze proef is dus het potentiaalverschil tusschen rood en geel kwikoxyd bij 25°,0 *gelijk aan* 0,685 *millivolts.*

9. Ofschoon, zooals boven reeds gezegd is, in de beide gebruikte preparaten rood en geel kwikoxyd langs analytischen weg verontreinigingen niet konden worden aangetoond, scheen het mij, bij

de groote gevoeligheid der elektrische metingen van belang, het verkregen resultaat nogmaals te controleeren:

Het roode en gele oxyd van MERCK werd gedurende eenige dagen in dichtgesmolten buisjes bij 25°,0 met water (geleidbaarheid 1×10^{-6}) geschud, ten einde alle mogelijk nog aanwezige sporen oplosbare stoffen daaruit te verwijderen. Daarna werden de preparaten na filtratie gedurende een week in vacuo boven zwavelzuur gedroogd. Eenige grammen van elk preparaat bracht ik in een uitgestoomd glazen buisje, voegde daaraan eenige cc. der kalioplossing toe, smolt de buizen, die een langen steel hadden, zoodat de vloeistof bij het dichtsmelten niet verwarmd werd, dicht en schudde ze in de thermostaat bij 25°,0 gedurende 14 dagen en nachten, ten einde de loog met HgO te verzadigen en het evenwicht te bereiken. Daarna werd het element in elkaar gezet en in de thermostaat bij 25°.0 geplaatst.

In de volgende tabel geef ik de verkregen resultaten op dezelfde wijze als in tabel II.

TABEL III.

t (uren)	E (Millivolts).
0	0,686
24	0,685
70	0,685
96	0,685
120	0,685
168	0,685

Wij vinden hier dus hetzelfde potentiaalverschil als bij de eerste serie van proeven, hetgeen bewijst, dat de preparaten, ook eer zij met water geschud waren, volkomen zuiver geweest zijn, en dat het evenwicht ook bij de eerste proef (door diffusie) bereikt was.

10. Er bestaat dus tusschen rood en geel kwikoxyd een duidelijk verschil in vrije energie en wel van 0,685 millivolts bij 25°.0, een verschil op zijn minst 700 maal zoo groot als het verschil, dat ik tusschen rood en rood, resp. geel en geel oxyd met behulp der gebruikte apparaten kon konstateeren. Wanneer OSTWALD in zijn verhandeling meedeelt, dat de gebruikte kapillair elektrometer, die potentiaalverschillen van 1 à 2 millivolts kon aanwijzen, geen uitslag gaf, dan stemt dit volkomen met mijn resultaat overeen, waar gevonden wordt, dat bedoeld potentiaalverschil slechts 0,685 millivolt bedraagt. (OSTWALD geeft niet op, bij welke temperatuur MARK's metingen zijn uitgevoerd).

Door bepaling van den temperatuurkoëfficient van het kwikoxyd-element kan men een tweede bewijs leveren voor de isomerie der beide oxyden. Ik zal hieromtrent binnenkort het een en ander meedeelen.

Overzicht der Resultaten van het Onderzoek.

1. Er bestaat tusschen rood en geel kwikoxyd een verschil in vrije energie (0,685 millivolt bij 25,°0). In tegenspraak met OSTWALD's meening zijn die lichamen dus niet identiek maar isomeer.

2. De onderzoekingen van GLAZEBROOK en SKINNER volgens welke er tusschen de *E. K.* der GOUY normaal elementen een verschil van 7 Millivolts bij (12° C.) zou bestaan, zijn niet juist. Dit verschil is bij 12° C. geringer dan 0,6 Millivolt.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit
November 1899.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt, ook namens den Heer W. ALBERDA VAN EKENSTEIN, eene mededeeling aan over: „*d-sorbose en l-sorbose (ψ-tagatose) en hunne configuratie*".

De configuratie van de reeds lang bekende *d*-sorbose is tot nu toe nog altijd niet met zekerheid vastgesteld. Alleen weet men dat deze suiker eén ketose is, dat zij bij reductie *d*-sorbiet geeft en uit deze laatste alcohol weer door oxydatie kon worden teruggevormd.

De *d*-sorbose, vroeger moeilijk in eenigszins grootere hoeveelheden te bereiden, is door de methode van BERTRAND [1]) gemakkelijker te verkrijgen. Volgens de interessante methode van dezen chemicus kon de sorbiet door de Bacterium xylinum [en B. aceti] tot sorbose worden geoxydeerd. Bij de toepassing dezer methode hebben wij 25 à 30 pCt. opbrengst verkregen [2]); de reinculturen van de Bact. xylinum danken wij aan de welwillendheid van den Heer BEYERINCK te Delft.

De beslissende proeven met *d*-sorbose hebben wij reeds in den aanvang van 1898 ten einde gebracht; daarbij was vastgesteld dat bij reductie met natriumamalgaan naast *d*-sorbiet, *d*-idiet gevormd wordt. Deze laatste alcohol werd in den vorm van zijne tribenzal-

---

[1]) Bull. Soc. chim. **15**. (1196). 627.

[2]) 200 gr. sorbiet gaven 50 à 60 gr. zuivere sorbose.

verbinding herkend als de optische antipode van het tribenzal-*l*-idiet uit *l*-idonzuur bereid [1]).

Dit resultaat was verkregen reeds vele maanden voordat G. BERTRAND in eene zitting van de Société chimique mededeelde dat bij reductie uit *d*-sorbose naast sorbiet een tweede hexiet ontstond die, volgens B., het *d*-idiet zou moeten zijn [2]). De publicatie van onze studie werd echter uitgesteld omdat bij het gelijktijdig onderzoek van de *ψ*-tagatose [een nieuwe ketose die naast tagatose uit galactose onder den invloed van alkaliën zich vormt [3])] meer en meer bleek dat deze suiker als *l*-sorbose moest worden opgevat. Zoo werden dan ook, nu ruim een jaar geleden, beide ketosen aan een vergelijkend kristallographisch onderzoek onderworpen; de Heer VAN LIER had de goedheid, in het laboratorium van prof. SCHROEDER VAN DER KOLK te Delft, dit onderzoek uit te voeren. Het resultaat daarvan was dat beide stoffen kristallographisch en optisch zich volkomen gelijk verhielden.

Toch aarzelden wij toen ter tijde nog met aan te nemen dat de *ψ*-tagatose *l*-sorbose was. Bij de reductie toch werd naast *l*-sorbiet en *l*-idiet, altijd wat *l*-dulciet verkregen. Het spec. draaiend vermogen van de *ψ*-tagatose naar rechts bleef, ook na herhaalde omkristallisaties uit water, methyl- en aethylalcohol, ongeveer 4° kleiner dan dat van de *d*-sorbose naar links; de kristallen waren nooit geheel helder maar altijd eenigszins dof.

Na vele pogingen om de *ψ*-tagatose in een gekristalliseerd derivaat, waaruit de zuivere ketose weer zou kunnen geregenereerd worden, om te zetten, bereikten wij eindelijk ons doel door de toepassing van aniline. Toen bleek namelijk dat de echte tagatose hardnekkig met de *ψ* tagatose samenkristalliseert, echter veel gemakkelijker dan zijn isomeer een anilide vormt, zoodat uit de anilinehoudende alkoholische oplossing deze laatste in goed gevormde, heldere kristallen zich afzet. Van de zoo gezuiverde *ψ*-tagatose werd nu met zekerheid vastgesteld dat zij de optische antipode is van de *d* sorbose en dus voortaan als *l*-sorbose moet worden opgevat. Een kort overzicht van de resultaten van het vergelijkend onderzoek, dat die opvatting buiten twijfel stelt, volgt hier.

De smeltpunten zijn gelijk (± 154°); uit een mengsel van gelijke

---

[1]) Recueil **18**. 150.

[2]) Verslag der Vergadering van 11 Maart '98. Bull. **19**. 259. In de op deze mededeeling betrekking hebbende publicatie (Bull. **19**, 347) wordt echter over de *d* sorbose, zijne reductie tot idiet en zijne configuratie niet nader gesproken; ook later is BERTRAND daarop niet teruggekomen.

[3]) Recueil **16**. 267.

hoeveelheden der twee ketosen verkrijgt men een goed kristalliseerende racemische verbinding met ongeveer gelijk smeltpunt en iets hooger spec. gewicht.

De soortelijke gewichten en de oplosbaarheden in water, methyl- en aethylalcohol zijn dezelfde.

Voor *d*-sorbose is $\alpha_{[D]} = -42^\circ.7$, voor *l*-sorbose $= + 42^\circ.3$ [4 pCt. oplossing bij 17°]. Beide oplossingen vertoonen dezelfde geringe birotatie.

Opgemerkt werd reeds dat de twee ketosen kristallographisch identiek zijn; naar hemiëdrische vlakken zal nog worden gezocht.

De osazonen hebben hetzelfde smeltpunt (150 à 151°) gelijke oplosbaarheid en gelijk maar tegengesteld draaiend vermogen.

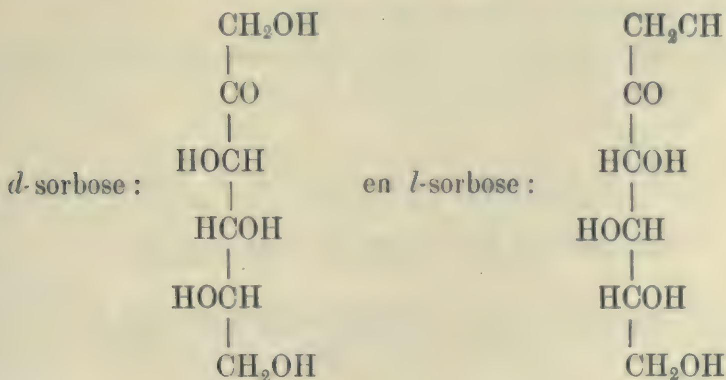
Het *l*-sorbazon is, blijkens een vergelijkend onderzoek, identiek met het *l*-gulosazon [1]).

Bij reductie met natriumamalgaam ontstaat uit de *d*-sorbose, naast *d*-sorbiet het *d*-idiet, uit *l*-sorbose het *l*-sorbiet en het *l*-idiet; deze hexieten werden als benzal- [2]) en als formalverbindingen geïdentificeerd.

De *d*- en *l*-sorbiet zijn uit de benzalverbindingen afgescheiden en beide kristallijn verkregen.

Uit *l*-sorbose werd, volgens E. Fischer's methode, gekristalliseerd methyl-*l*-sorboside bereid; zijne specifieke draaiing is gelijk maar tegengesteld aan die van het reeds bekende methyl-*d*-sorboside (88°.5) [3]).

De verkregen resultaten, met name het ontstaan bij reductie van idiet naast sorbiet, en de identiteit van *l*-sorbosazon met *l*-gulosazon, veroorloven nu de configuratieformules der twee sorbosen op te stellen:



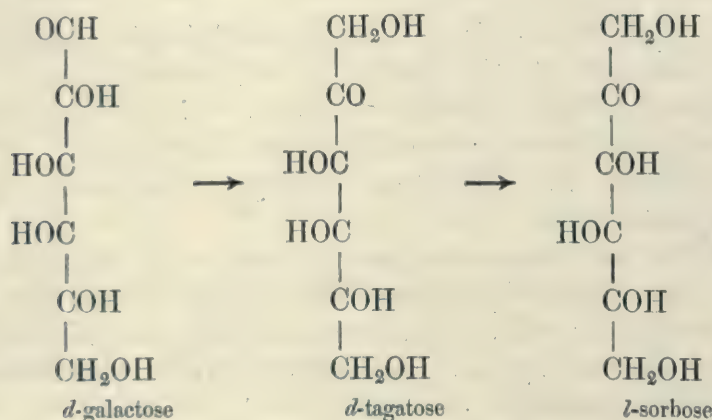
---

1) De opgave bij von Lippmann, Chemie der Zuckerarten, p. 534, dat sorbosazon niet identiek zou zijn met gulosazon is, blijkens mededeeling van den schrijver, een vergissing.

2) Recueil **18**. 150. Behalve mono- en dibenzalsorbiet werd ook nog een tribenzalverbinding verkregen.

3) E. Fischer, Ber. **28**, 1159.

De vorming van *l*-sorbose uit *d*-galactose onder den invloed van alkalien is een voorbeeld van den directen overgang van de dulcietreeks der hexosen tot de mannietreeks. Men kan deze het best voorstellen door aan te nemen dat de tagatose als tusschenproduct optreedt; bij die overgang moeten dan OH en H van het koolstofatoom 3 van plaats verwisselen:



Wij zullen trachten vast te stellen of de zuivere tagatose onder den invloed van alkalien misschien gemakkelijk *l*-sorbose geeft.

Ook is het onderzoek omtrent het waarschijnlijk gemaakte ontstaan van een nieuwe ketose (voorloopig *ψ*-fructose genoemd [1])) bij de reciproke omzetting van glucose, fructose en mannose onder den invloed van alkalien, weder ter hand genomen.

Bekend zijn thans de volgende drietallen hexosen (twee aldosen en een ketose) die eenzelfde osazon geven:

d- en *l*-glucose, — fructose en — mannose

d- en *l*-gulose, — sorbose en — idose

d-galactose, — tagatose en — talose [2]).

Eene uitvoerige mededeeling omtrent dit onderzoek zal in het „Recueil" worden gepubliceerd.

---

[1]) Recueil, 16. 278.

[2]) De *d*-tagatose heeft bij reductie, naast dulciet. het *d*-taliet gegeven.

Scheikunde — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. BLANKSMA: *Over de inwerking van natriummono- en natriumdisulfide op aromatische nitrolichamen.* (Voorloopige mededeeling).

Voor het orthodinitrobenzol is door LAUBENHEIMER [1]) en voor het paradinitrobenzol door LOBRY DE BRUYN [2]) aangetoond, dat de nitrogroep gemakkelijk door andere groepen kan worden vervangen. Het onderzoek van het gedrag der alkalisulfiden, hoewel reeds aangekondigd [3]) was echter tot nu toe niet ter hand genomen. Men mocht van deze studie eenig positief resultaat tegemoet zien, daar NIETZKI en BOTHOF [4]) hadden bewezen, dat uit o- en p-chloornitrobenzol met natriummonosulfide de correspondeerende dinitrodiphenylsulfiden worden gevormd.

Het is nu ook gebleken, dat orthodinitrobenzol niet alleen met natriummonosulfide, maar ook met het disulfide zich omzet en wel in gelijksoortigen zin. In 't eerste geval ontstaat n.m. o-dinitrodiphenylsulfide $NO_2C_6H_4SC_6H_4NO_2$, in 't tweede geval o-dinitrodiphenyldisulfide $NO_2C_6H_4SSC_6H_4NO_2$, telkens onder gelijktijdige vorming van natriumnitriet.

Het monosulfide kan gemakkelijk eerst tot een sulfoxyd en daarna tot een sulfon worden geoxydeerd; het molecule van het disulfide wordt daarentegen gesplitst en omgezet in twee molec. o-nitrosulfozuur, waarvan enkele derivaten werden bereid. Met behulp van natriumdisulfide kan dus de zich op de orthoplaats bevindende nitrogroep door de sulfogroep worden gesubstitueerd. Uit het paradinitrobenzol kon, noch het dinitrodiphenylsulfide, noch het correspondeerende disulfide worden verkregen; in dit opzicht bestaat dus een verschil met zijn isomeer; zoowel met Na_2S als met Na_2S_2 treedt in de eerste plaats reductie op tot p-dinitroazoxybenzol, reeds vroeger uit hetzelfde lichaam door inwerking van kali bereid [5]). Nevens deze laatste stof ontstaat in geringe hoeveelheid het paranitrothiophenol $O_2NC_6H_4SH$.

Het reeds door NIETZKI en BOTHOF in zijn gedrag tegenover Na_2S bestudeerde parachlornitrobenzol bleek ook met Na_2S_2 zich om te zetten en wel onder vorming van paradinitrodiphenyldisulfide

---

[1]) Ber. **9**. 1828, **11**. 1155.
[2]) Recueil **13**. 121 e.v.
[3]) Recueil **13**. 105—106.
[4]) Ber. **27**. 3261, **29**. 2774.
[5]) Recueil **13**. 122.

$NO_2C_6H_4SSC_6H_4NO_2$. De kristallen van deze stof, reeds door LEUCKART [1]) langs anderen weg bereid, vertoonen de interessante eigenschap bij verwarming op 134° plotseling uit elkaar te springen, om eerst daarna bij 170° te smelten. Omgekeerd gaat de onder 170° vastgevormde massa bij diezelfde temperatuur duidelijk zichtbaar in eene andere kristallijne modificatie over. Men heeft hier dus klaarblijkelijk met een overgangspunt te maken, gekenmerkt door een groot verschil in specifiek volume der twee modificatie's; een en ander zal nog zorgvuldiger worden onderzocht.

Het paradinitrodiphenyldisulfide kan, evenals de isomere orthoverbinding, gemakkelijk tot nitrobenzolsulfozuur worden geoxydeerd. Hierdoor heeft men dus het aan den benzolkern gebonden halogeen door de sulfogroep verplaatst.

De resultaten van eenige voorloopige proeven doen vermoeden dat men door directe substitutie niet alleen lichamen met twee, maar ook met meer zwavelatomen [die dus twee benzolkernen gebonden houden] zal kunnen bereiden.

Het onderzoek wordt voortgezet.

Sterrenkunde. — De Heer J. C. KAPTEYN biedt, namens den Heer S. L. VEENSTRA, eene mededeeling aan, getiteld: „*Systematische verbeteringen van de eigen-bewegingen der sterren in* AUWERS' *Catalogus van* BRADLEY *en berekening van de coördinaten van het Apex der Zonsbeweging.*"

Het materiaal voor deze onderzoekingen is ontleend aan een nog niet uitgegeven, door Prof. KAPTEYN samengestelden catalogus. Van alle, in beide coördinaten waargenomen Bradley-sterren (uitgezonderd de Pleiaden, de Hyaden en zwakkere componenten van physische dubbelsterren), bevat deze catalogus de positie, de totale E. B. μ, de ontbondenen daarvan v en τ, in de richting van 't apex af en loodrecht daarop, en o. a. voor elke ster de grootheden λ en χ [2]), resp. de boog ster-apex, en de hoek tusschen den grooten cirkel, waarlangs deze gemeten wordt, en den declinatie-cirkel.

De waarden van v, τ, λ en χ zijn berekend voor verschillende aannamen omtrent apex en praecessie. Die aannamen zijn, voor de

---

[1]) J. PR. CH. (2) 41.199; zie ook WILLGERODT, Ber. 18.331, KEHRMANN en BAUER, Ber. 29. 2361.

[2]) De χ was oorspr. niet in den cat. opgenomen, maar is uit andere tafels later erbij geschreven.

door mij gebruikte waarden: apex : $A = +276^\circ$ $D = +34^\circ$,

$$\text{praecessie} = \text{praec. van Auw.-Bradley} \times \left(1 - \frac{1}{2240}\right).$$

Bovendien waren aan de eigen-bewegingen in declinatie reeds voorloopige correcties aangebracht, nl.

Declinatie.					Corr.
Zuid. Decl.					— 0".008
Decl.	0°	tot	+ 20°		— 8
»	+ 20	»	+ 40		— 8
»	+ 40	»	+ 60		— 5^5 (gemiddeld)
»	+ 60	»	+ 90		— 1

Overeenkomstig de indeeling van genoemden catalogus zijn door mij de systematische correctie's in declinatie berekend, voor deze vijf gordels, en afzonderlijk voor de sterren van *a*) Spect. Type I en onbekend spectrum, *b*) Spect. Type II.

De gevolgde methode is deze, dat de gecorrigeerde $\Sigma\, r$ in elken halven gordel $= 0$ gemaakt is, nl. in de helften, waarin $\sin\chi$ of uitsluitend positief of uitsluitend negatief is.

De voorwaarde daartoe is

$$\Sigma\, r + \Delta\, \mu_\delta\, \Sigma \sin\chi = 0$$

of

$$\Delta\, \mu_\delta = -\frac{\Sigma\, r}{\Sigma \sin\chi}\ ;$$

$\Delta\, \mu_\delta$, in elken halven gordel constant genomen, is de correctie aan de E. B. in declinatie aan te brengen.

Ten einde betrouwbare resultaten te verkrijgen, zijn de sterren met kleine $\sin.\ \chi$, die evident klein gewicht hebben, weggelaten. Daarom is de rekening doorgevoerd met:

$$1^0.\quad \sin\chi \geqq \pm\, 0.80\,; \qquad 2^0.\quad \sin\chi \geqq \pm\, 0{\cdot}60\ .$$

Bovendien zijn geen sterren mee-ingesloten wier $\mu > 0''.300$ was.

Het resultaat is, de waarden voor de beide helften van elken gordel in één gemiddelde samenvattend:

A. $\sin \chi > \pm 0.80$	correctie $\Delta \mu_\delta$	voorl. aangebracht	totaal
Zuid. Declinatie	— 0″.0093 (226 st.)	— 0″.0080	— 0″.0173
Decl. 0° tot + 20°	— 16 (215 »)	— 80	— 96
» + 20° » + 40°	— 34 (258 »)	— 80	— 114
» + 40° » + 60°	— 2 (160 »)	— 55	— 57
» + 60° » + 90°	+ 17 (95 »)	— 10	+ 7

aant. sterren 954

B. $\pm 0.80 > \sin \chi > \pm 0.60$	corr. $\Delta \mu_\delta$		totaal
Zuid. Decl.	— 0″.0024 (278 st.)	— 0″.0080	— 0″.0104
Decl. 0° tot + 20°	— 90 (218 »)	— 80	— 170
» + 20° » + 40°	— 52 (131 »)	— 80	— 132
» + 40° » + 60°	— 5 (62 »)	— 55	— 60
» + 60° » + 90°	+ 42 (32 »)	— 10	+ 32

aant. sterren 721

Deze beide combineerend, met gewichten evenredig aan $n \sin^2 \chi$, ($n =$ aantal sterren) krijgen we ten slotte:

C. $\sin \chi > \pm 0.6$	$\Delta \mu_\delta$		Totaal $\Delta \mu_\delta$	w. f.
Zuid. Decl.	— 0″.0062 (504)	— 0″.0080	— 0″.0142	0″.0015
Decl. 0° tot + 20°	— 45 (433)	— 80	— 125	23
» + 20° » + 40°	— 38 (389)	— 80	— 118	16
» + 40° » + 60°	— 1 (222)	— 55	— 56	13
» + 60° » + 90°	+ 29 (127)	— 10	+ 19	20

aant sterren 1675

Het aandeel dat de afzonderlijke Type's aan deze eindwaarden hebben, blijkt uit de volgende tabel:

	$sin\ \chi +$		$sin\ \chi -$		totaal	totaal	totaal	totaal
	Type I.	Type II.	Type I.	Type II.	$sin\ \chi +$	$sin\ \chi -$	Type I.	Type II.
Zuid. Decl.	—0″.0020 (146 st.)	—0″.0071 (121 st.)	—0″.0114 (144 st.)	—0″.0034 (93 st.)	—0″.0043 (267 st.)	—0″.0083 (237 st.)	—0″.0067 (290 st.)	—0″.0055 (214 st.)
Decl. 0° tot + 20°	+ 10 (137)	+ 22 (97)	— 144 (117)	— 74 (82)	+ 14 (234)	— 115 (199)	— 61 (254)	— 22 (179)
» + 20° » + 40°	— 29 (134)	— 86 (89)	— 67 (87)	+ 31 (79)	— 54 (223)	— 20 (166)	— 44 (221)	— 31 (168)
» + 40° » + 60°	— 29 (80)	+ 32 (60)	— 30 (47)	+ 42 (35)	— 3 (140)	+ 1 (82)	— 29 (127)	+ 36 (95)
» + 60° » + 90°	+ 43 (60)	— 7 (38)	— 67 (13)	+ 138 (16)	+ 24 (98)	+ 46 (29)	+ 23 (73)	+ 36 (54)
aantal sterren	557	405	408	305	962	713	965	710

Met de gevonden waarden van $\Delta\mu_\delta$ (op 3 dec. afgerond) zijn vervolgens correcties berekend voor de eigen-beweging in rechte klimming. Deze $\Delta\mu_\alpha$, $= 0$ verondersteld bij de berekening van $\Delta\mu_\delta$, is afgeleid uit de formule

$$\Delta\mu_\alpha = \frac{\Sigma\,\tau + \Delta\mu_\delta\,\Sigma \sin\chi}{\Sigma \cos\chi},$$

eerst voor elk der typen, gordel voor gordel, en van drie tot drie uur in R. A.

Daarna zijn de waarden voor dezelfde rechte klimming, bij verschillend type en verschillende declinatie's verkregen, vereenigd, met gewichten evenredig aan de aantallen sterren.

De eindwaarden zijn de volgende:

	0^h—3^h	3^h—6^h	6^h—9^h	9^h—12^h	12^h—15^h	15^h—18^h	18^h—21^h	21^h—0^h
$\Delta\mu_\alpha =$	+0s0005	+0s0001	+0s0003	+0s0004	+0s0004	—0s0011	—0s0001	—0s0001

Door de gewichten in plaats van evenredig met n, evenr. met $n \cos\delta$ te nemen, wordt de laatste rij:

$\Delta\mu_\alpha =$

+0s0006.6	+0s0000.8	+0s0003.2	+0s0006.3	—0s0001 3	—0s0009.7	—0s0006.6	—0s.0000.7

gemidd. w. f. 0s.00042.

Zij zijn blijkens de w. f. wel nauwelijks als reëel te beschouwen.

Met behulp van deze correctie's aan de eigen-bewegingen zijn de coördinaten van het apex berekend. De gebruikte formules, wier afleiding eenvoudig is, zijn:

$$\frac{\sin\delta - \cos\lambda \sin D}{\sin^2\lambda}\, x - \frac{\sin(\alpha - A)\cos\delta}{\sin^2\lambda}\, y + \Theta = 0 \quad . \quad . \quad \text{(I)}$$

waarin $x = \Delta A =$ correctie v. d. rechte klimming van 't apex
$y = \Delta D =$ „ „ declinatie „ „ en

$$tg\,\Theta = -\frac{\Sigma(\tau + \Delta\mu_\delta \sin\chi)}{\Sigma(v + \Delta\mu_\delta \cos\chi)}$$

als alleen $\Delta\mu_\delta$ was aangebracht en

$$tg\,\Theta = -\frac{\Sigma(\tau + \Delta\,\mu_\delta \sin\chi - \Delta\,\mu_\alpha \cos\delta \cos\chi)}{\Sigma(v + \Delta\,\mu_\delta \cos\chi + \Delta\,\mu_\alpha \cos\delta \sin\chi)}$$

voor het geval dat men zoowel $\Delta\,\mu_\alpha$ als $\Delta\,\mu_\delta$ appliceert.

Elk der vijf gordels in achten verdeelend, in stukken van 3^h, en alle sterren, wier E. B. $< 0''.3$ is gebruikend (in 't geheel 2503 sterren), werden zes stel voorw. vergelijkingen van den vorm (I), elk van 40 vergel. verkregen. Het gewicht der Θ's blijkt evenredig te zijn met 't aantal sterren, waaruit ze ontstaan. De Θ's, welker tangens een negatieve noemer heeft, moeten natuurlijk in 't 2[de] of 3[de] kwadrant genomen worden.

De waarden voor de coördinaten van 't apex, langs dezen weg afgeleid, zijn:

		A	*D*
Type I.	corr. $\Delta\,\mu_\delta$	268°.3 ± 2°.4	+ 36°.7 ± 1°.5
	$\Delta\,\mu_\alpha$ en $\Delta\,\mu_\delta$	272 .1 ± 2 .3	37 .6 ± 1 .4
Type II.	$\Delta\,\mu_\delta$	273 .5 ± 4 .3	33 .9 ± 2 .8
	$\Delta\,\mu_\alpha$ en $\Delta\,\mu_\delta$	270 .6 ± 4 .0	34 .3 ± 2 .5
Beide Types	$\Delta\,\mu_\delta$	269 .5 ± 1 .7	34 .3 ± 1 .2
samen	$\Delta\,\mu_\alpha$ en $\Delta\,\mu_\delta$	274 .2 ± 1 .7	35 1 ± 1 .2

Bovendien zijn, op volkomen dezelfde wijze, waarden voor *A* en *D* afgeleid uit 151 sterren met een jaarlijksche eigen-beweging $> 0''.3$, nadat aan die e. b. de gevonden correcties $\Delta\,\mu_\delta$ waren aangebracht. Voor elk dier 151 sterren werd een conditie-vergelijking (I) opgesteld. Het resultaat was:

$$A = 262°.4 \pm 3°.4; \qquad D = +42°.2 \pm 2°.7 .$$

De zoo gevonden waarden voor de positie van 't apex bevestigen volkomen wat PANNEKOEK reeds in 1895 schreef (Bullet. Astr. XII p. 196): „Si l'on a égard à ces corrections des apex calculés, on peut en tirer la conclusion qu'ils ne montrent pas d'indication évidente d'un mouvement relatif entre les étoiles à spectres de types différents."

NEWCOMB gaat nog iets verder (Astron. Journal XVII, p. 390): „The centres of gravity of two great classes of stars scattered throug the celestial sphere will be at rest relatively. — I believe this hypothesis safe still when the classes differ by spectral type, as the positions of the apex in both cases are fairly well the same."

De berekeningen, waarvan hier de uitkomsten gegeven zijn, zullen naderhand in extenso worden gepubliceerd.

Groningen, November 1899.

Natuurkundige Aardrijkskunde. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan „*betreffende twee te Batavia en in Europa waargenomen aardbevingen.*"

In den nacht van 29 op 30 September j.l. is de zuidkust van *Ceram*, met name de plaats Amahei, door eene zware aardbeving geteisterd, waarbij, naar voorloopige opgave, 4000 personen het leven hebben verloren.

Een officieel bericht over de aardbeving op Ceram, opgenomen in de Java Ct., luidt als volgt:

In den nacht van 29 op 30 September jl. om 1 uur 45 minuten zijn door een hevige aardbeving, gevolgd door vloedgolven, de Zuidkust van Ceram en in mindere mate de eilanden Amboina en Banda en de Oeliassers geteisterd.

Vele negorijen aan de Zuidkust van Ceram zijn verwoest; in de Elpapoetih-baai alle op twee na.

De gevangenis te Amahei werd geheel, de versterking aldaar gedeeltelijk verwoest, terwijl de hulppredikerswoning en kerken gespaard bleven, evenals de bezetting van Amahei en de posthouders aldaar en te Kairatoe.

Daar de gouvernements-stoomer Arend niet alles af kon, werden tot het overvoeren van levensmiddelen en geneeskundige hulp en tot het afhalen van gewonden ingehuurd de stoomschepen Gouverneur-Generaal 's Jacob en Japara der Koninklijke Paketvaart Maatschappij, terwijl ook aan den resident van Ternate en Onderhoorigheden assistentie gevraagd werd.

Levensmiddelen en bouwmaterialen zijn te Amboina verkrijgbaar; in de eerste behoefte aan levensmiddelen werd dan ook dadelijk overal voorzien, maar overigens wordt nog veel gebrek geleden.

De 's Jacob bracht te Amboina 27 gekwetsten aan, terwijl de Japara, waarmede de resident en de eerstaanwezend officier van gezondheid zich naar de geteisterde streken begaven, van Amahei en Saparoea 49 gewonden afhaalde.

Van Banda, waar het los- en laadhoofd voor het fort Nassau vernield werden, zijn overigens geruststellende berichten ontvangen.

Volgens voorloopige opgaven bedraagt het aantal bij de ramp omgekomenen 4000 en dat der gewonden 500. De overgebleven bevolking der geteisterde streken is naar het binnenland gevlucht en durft niet naar hare woonplaatsen terug; overal waar de aard- en zeebeving zich deed gevoelen heerscht veel agitatie.

De petroleumboring aan de Boelobaai heeft niet geleden.

2. Uit de seismogrammen, mij door Dr. S. FIGEE uit Batavia

toegezonden, blijkt, dat deze aardbeving op het Observatorium aldaar zeer duidelijk is geregistreerd.

Dit is reeds eene bijzonderheid, daar, voor zooverre mij bekend is, nog geene enkele aardbeving in de Molukken zich te Batavia instrumenteel heeft doen gevoelen. De aanvang der schommeling is zeer plotseling te $0^u\ 14^m6$; daar het lengte verschil Amahei — Batavia bedraagt $1^u\ 28^m7$, wordt de locale tijd $1^u\ 43^m3$, 't geen zeer goed overeenkomt met de door den Resident opgegeven tijd, $1^u 45^m$.

3. Op den 29[sten] September is ook te Straatsburg, in het nieuw opgerichte „Kaiserliche Hauptstation für Erdbebenforschung," eene duidelijke aardbeving waargenomen; ook te Hamburg is de Ceramsche beving geobserveerd in Dr. Schütt's Horizontalpendel-station.

Volgens de door Prof. Gerland, de directeur van bovengenoemde instelling, verstrekte gegevens, heeft deze aardbeving aldus geregistreerd; de tijd is herleid tot Greenwich tijd.

	Straatsburg.	Batavia.
Aanvang ongeveer	$17^u\ 23,5^m$	$17^u\ 7,6^m$ tot
Maximum	$17^u\ 58,8^m$	$17^u\ 29,6^m$
Einde ongeveer	$18^u\ 49,4^m$	$18^u\ 23^m$
Duur	$1^u\ 25,9^m$	$1^u\ 15,4^m$

Daar de seismogrammen een geheel ander karakter aannemen naarmate de plaats der registratie verder verwijderd is van de oorsprong der storing, is eene juiste vergelijking van de tijdsbepalingen nog niet mogelijk.

Bovendien zijn meestal de oogenblikken van aanvang en einde niet scherp aan te geven, daar meestal zoowel begin als einde geleidelijke toe- en afneming vertoonen.

Eerst indien men er in geslaagd is de totaalbeweging te ontleden in de samenstellende elementaire golvingen, zal men waarschijnlijk de snelheid der voortplanting nauwkeuriger kunnen bepalen.

Intusschen is deze aardbeving merkwaardig uit een wetenschappelijk oogpunt, omdat de plaats van oorsprong bekend is, terwijl van de meeste pulsaties omgekeerd de plaats van het epicentrum uit de waarnemingen moet worden afgeleid. Neemt men aan, dat de golvingen zich hebben voortgeplant door de aarde en niet langs haar oppervlak, dan bedraagt de afstand tusschen Straatsburg en Amahei 10402 K.M. en tusschen Batavia en Amahei 656 K.M., waaruit is

af te leiden, dat de juiste, locale tijd der beving kan aangenomen worden op 1^u 42, 2 en dat de snelheid van voortplanting is geweest ongeveer 10 K.M. per seconde.

B. De andere aardbeving, de eerste naar tijdsorde, is eveneens waargenomen zoowel te Batavia als te Straatsburg. Deze heeft aldus geregistreerd:

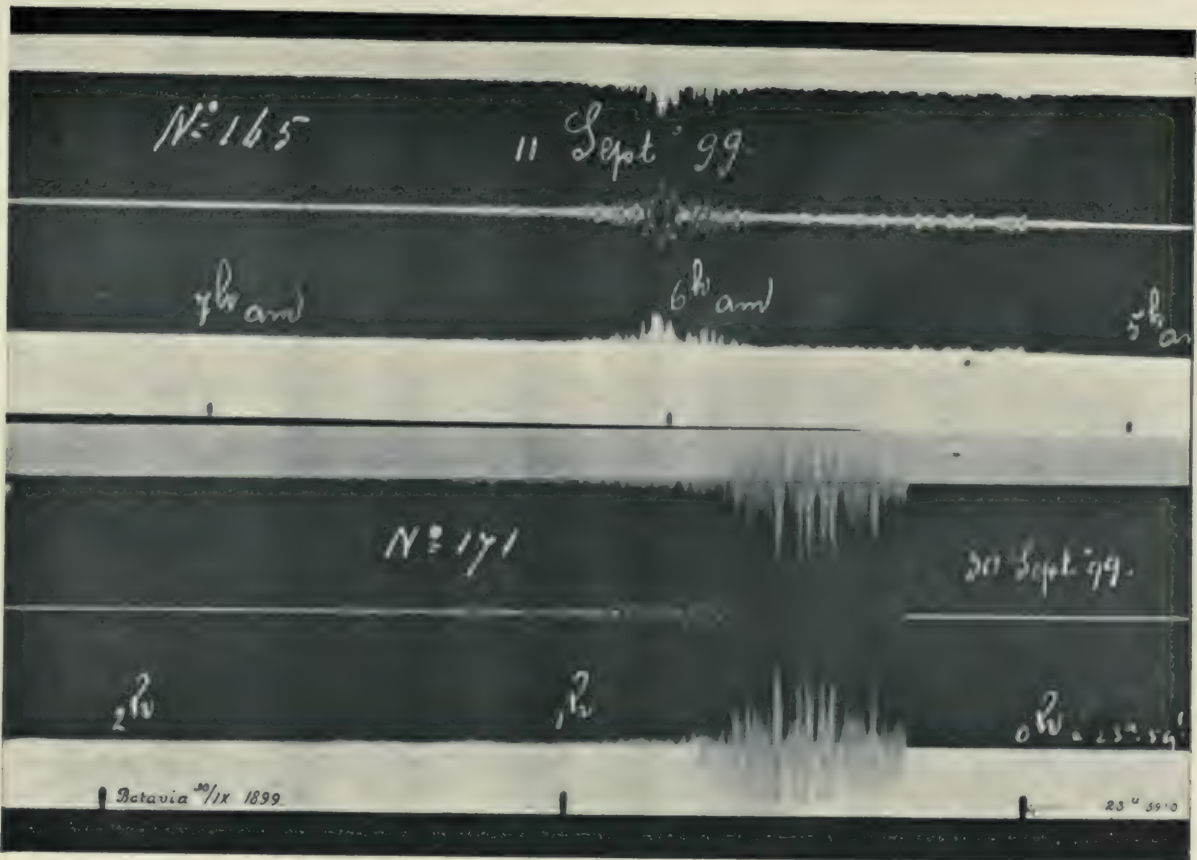
		Straatsburg.		*Batavia.*
10 September 1899 Greenwich tijd.	vóór-storing	$20^u\ 58{,}9^m$	aanvang	
		$21^u\ 8{,}9^m$	maximum.	
	storing	$21^u\ 54{,}3^m$	aanvang	$22^u\ 7{,}0^m$
		$21^u\ 58{,}9^m$	maximum	$22^u\ 54{,}5^m$
		$24^u\ 28{,}9^m$	einde	$23^u\ 19{,}5^m$
	duur	$2^u\ 34{,}6^m$		$1^u\ 12{,}5^m$

Hieruit blijkt duidelijk, dat Batavia verder ligt van het centrum dan Straatsburg, ten eerste omdat de vóórstoring omstreeks 21 uur is geobserveerd; ten tweede omdat de tijd van het maximum ongeveer een uur later valt, en ten derde omdat de duur aanmerkelijk minder is. Dit laatste punt echter is afhankelijk van de zeer onzekere tijdsbepalingen omtrent begin en einde.

In *Nature*, hieromtrent geraadpleegd, wordt opgegeven, dat seismische storingen zijn waargenomen (vermoedelijk door MILNE op het eiland Wight,) op den 3den, 10den en 17den September, echter zonder tijdsbepaling; van deze drie storingen wordt gezegd, dat haar epicentrum moet gezocht worden in Alaska.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt, namens Dr. G. BAKKER te Schiedam, een opstel aan: „*De potentiaalfuncties* $\varphi(r) = \dfrac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$ *en* $\varphi(r) = \dfrac{A \sin(qr_1 + \alpha)}{r}$ *en de potentiaalfunctie van* VAN DER WAALS."

In een vorig opstel heb ik aangetoond dat deze potentiaalfuncties aan een bolvormige homogene schaal of aan een massieven bol, waarvan de dichtheid een functie is van den afstand tot het middelpunt, de eigenschap geven om een uitwendig gelegen punt aan te trekken als of, afgezien van een factor, welke van den straal afhangt,


N° 165
11 Sept '99
7h am
6h am
N° 171
30 Sept 99
Batavia 30/IX 1899

de massa in het middelpunt geconcentreerd ware. De differentiaalvergelijkingen, waaraan deze functies voldoen, zijn resp.:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = q^2\varphi \quad \text{. . . . . (1)}$$

en

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = -q^2\varphi \quad \text{. . . . . . . (2)}$$

Vervangt men r^2 door $x^2+y^2+z^2$, zoo kunnen deze vergelijkingen ook aldus geschreven worden:

$$\nabla^2\varphi = q^2\varphi \quad \text{. . . . . (1}a\text{)}$$

en

$$\nabla^2\varphi = -q^2\varphi \quad \text{. . . . . (2}a\text{)}$$

De overeenkomst in bouw dezer differentiaalvergelijkingen met de bekende vergelijking $\nabla^2\varphi = 0$ voor de NEWTON'sche potentiaal, deed me vermoeden dat er waarschijnlijk wel meer overeenkomst zou zijn met laatstgenoemde potentiaal. De analogie ging zelfs verder, dan ik vermoedde. Zoo vond ik bijv. dat de werking tusschen twee stelsels van agens, over willekeurige ruimten en vlakken verspreid, vervangen kan worden door een stelsel spanningen in het medium op overeenkomstige wijze als MAXWELL voor electrisch agens aantoonde.

In de eerste plaats toonen we de volgende stellingen aan:

I. Indien ψ de potentiaal in een punt x, y, z voorstelt van een agens, dat verschillende ruimten continu vult en over verschillende vlakken verspreid is, terwijl de potentiaalfunctie $\varphi(r) = \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$, zoo geldt voor de potentiaal met uitzondering van enkele punten en vlakken de differentiaalvergelijking:

$$\nabla^2\psi = q^2\psi - 4\pi(A+B)\varrho \quad \text{. . . . . . . (3)}$$

waarbij ϱ de dichtheid in dat punt voorstelt.

II. Indien ψ_1 de potentiaal in een punt x, y, z voorstelt van een agens, dat verschillende ruimten continu vult en over verschillende vlakken verspreid is, terwijl de potentiaalfunctie $\varphi_1(r) = \frac{A \sin(qr+\alpha)}{r}$, zoo geldt voor de potentiaal met uitzondering van enkele punten en vlakken de differentiaalvergelijking:

$$\nabla^2 \psi_1 = - q^2 \psi_1 - 4 \pi \varrho A \sin \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

ϱ is de dichtheid in dat punt.

Gemakkelijk vindt men de gelijkheid:

$$\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} - \frac{A+B}{r} = q(B-A) + \frac{(A+B) q^2 r}{\pi 2} + \frac{(B-A) q^3 r^2}{\pi 3} + .$$

Stellen we:

$$\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} - \frac{A+B}{r} = u \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Door de operatie ∇^2 toe te passen op de beide leden der voorlaatste vergelijking, bedenkende dat $\nabla^2 \frac{A+B}{r} = 0$, vindt men:

$$\nabla^2 \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} = \nabla^2 u = q^2 \left\{ \frac{A+B}{r} + (B-A) q + \frac{(A+B) q^2 r}{r} + \right\} =$$

$$= q^2 \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} \text{ of}$$

$$\nabla^2 \varphi = \nabla^2 u = q^2 \varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hierop berust het bewijs van de 1[e] stelling. De potentiaal ψ in een punt x, y, z van een agens met ruimtedichtheid ϱ en vlaktedichtheid σ wordt, wanneer de potentiaalfunctie $\varphi(r)$ is:

$$\psi = \Sigma \int \varrho \, \varphi(r) \, d\tau + \Sigma \int \sigma \, \varphi(r) \, ds$$

wanneer r de afstand voorstelt van het punt x, y, z tot het ruimte of vlakte-element, waarvoor ϱ of σ geldt.

Nu is

$$\varphi(r) = \frac{A+B}{r} + u \quad \text{(vergelijking 5)}$$

De potentiaal kan dus geschreven worden:

$$\psi = \Sigma \int \frac{(A+B)\varrho}{r} d\tau + \Sigma \int \frac{(A+B)\sigma}{r} ds + \Sigma \int \varrho u \, d\tau + \Sigma \int \sigma u \, ds$$

of

$$\psi = (A+B) \left\{ \Sigma \int \frac{\varrho \, d\tau}{r} + \Sigma \int \frac{\sigma \, ds}{r} \right\} + \Sigma \int \varrho u \, d\tau + \Sigma \int \sigma u \, ds$$

Past men op beide leden de operatie ∇^2 toe, zoo wordt

1e $$\nabla^2 \left\{ \Sigma \int \frac{\varrho \, d\tau}{r} + \Sigma \int \frac{\sigma \, ds}{r} \right\} = -4 \pi \varrho$$

en, omdat $\nabla^2 u = q^2 \varphi$: (zie vergelijking 6)

2e $$\nabla^2 \Sigma \int \varrho u \, d\tau + \nabla^2 \Sigma \int \sigma u \, ds = \Sigma \int \varrho \nabla^2 u \, d\tau + \Sigma \int \sigma \nabla^2 u \, ds =$$

$$= q^2 \, \Sigma \int \varrho \, \varphi \, d\tau + q^2 \, \Sigma \int \sigma \, \varphi \, ds = q^2 \, \psi$$

Derhalve:

$$\nabla^2 \psi = q^2 \psi - 4 \pi (A + B) \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Om de tweede stelling te bewijzen, merken we op:

$$A \sin (qr + \alpha) = A \cos \alpha \sin qr + A \sin \alpha \cos qr$$

Stellen we kortheidshalve $A \cos \alpha$ door een nieuwe konstante A_1 en $A \sin \alpha$ door B voor, zoo kunnen we de potentiaalfunctie $\varphi_1 (r)$ aldus schrijven:

$$\varphi_1 (r) = \frac{A_1 \sin qr + B \cos qr}{r}$$

Gemakkelijk vindt men:

$$\frac{A_1 \sin qr + B \cos qr}{r} - \frac{B}{r} = A_1 q - \frac{B q^3 r}{\pi 2} -$$

$$- \frac{A_1 q^3 r^3}{\pi 3} + \frac{B q^4 r^3}{\pi 4} + \frac{A_1 q^5 r^4}{\pi 5} -$$

Stellen we $\varphi_1 (r) - \dfrac{B}{r} = v$ en passen we de operatie ∇^2 toe, zoo komt er

$$\nabla^2 v = - q^2 \left(\frac{B}{r} + A_1 q - \frac{B q^2 r}{\pi 2} - \frac{A_1 q^3 r^2}{\pi 3} - \qquad \right) =$$

$$= - q^2 \left(\frac{B}{r} + u \right) = - q^2 \varphi_1 \quad . \quad . \quad (8)$$

en hierop berust weer het bewijs van de tweede stelling.

Voor de potentiaal in een punt heeft men nu:

$$\psi = \Sigma \int \varrho\, \varphi_1(r)\, d\tau + \Sigma \int \sigma\, \varphi_1(r)\, ds$$

Nu is $\varphi_1(r) = \frac{B}{r} + v$. Derhalve ook:

$$\psi = \Sigma \int \frac{B\varrho\, d\tau}{r} + \Sigma \int \frac{B\sigma\, ds}{r} + \Sigma \int \varrho v\, d\tau + \Sigma \int \sigma v\, ds\,.$$

Past men op beide leden de operatie ∇^2 zoo vindt men op overeenkomstige wijze als bij het bewijs der vorige stelling:

$$\nabla^2 \psi = -4\pi B\varrho + \Sigma \int \varrho\, \nabla^2 v\, d\tau + \Sigma \int \sigma\, \nabla^2 v\, ds \quad . \quad . \quad (9)$$

Nu is krachtens vergelijking (7)

$$\Sigma \int \varrho\, \nabla^2 v\, d\tau = -q^2\, \Sigma \int \varrho\, \varphi_1\, d\tau$$

en evenzoo

$$\Sigma \int \sigma\, \nabla^2 v\, ds = -q^2\, \Sigma \int \sigma\, \varphi_1\, ds$$

of

$$\Sigma \int \varrho\, \nabla^2 v\, d\tau + \Sigma \int \sigma\, \nabla^2 v\, ds = -q^2 \left(\Sigma \int \varrho\, \varphi_1\, d\tau + \Sigma \int \sigma\, \varphi_1\, ds \right) = -q^2 \psi$$

Vergelijking (8) wordt dus:

$$\nabla^2 \psi = -4\pi B\varrho - q^2 \psi$$

of omdat $B = A \sin \alpha$:

$$\nabla^2 \psi = -q^2 \psi - 4\pi A \sin \alpha\, \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Bewijzen we nu de *omgekeerde* stelling van stelling I [1]).

III. Indien ψ en ϱ functies zijn van x, y en z, terwijl ψ voldoet aan de volgende drie voorwaarden:

1e ψ en hare eerste afgeleiden naar x, y en z zijn overal continu.

---

[1]) Met die wijziging dat $B = 0$ gesteld wordt.

2e met uitzondering van enkele punten, lijnen en vlakken voldoet ψ in een eenvoudig samenhangende ruimte aan de vergelijking

$$\nabla^2 \psi = q^2 \psi - 4 \pi A \varrho.$$

3e de produkten $x\psi$, $y\psi$, $z\psi$, $x^2 \frac{d\psi}{dx}$, $y^2 \frac{d\psi}{dy}$ en $z^2 \frac{d\psi}{dz}$ worden nergens oneindig; zoo is voor dat gebied ψ de potentiaal van een agens, waarvan de dichtheid ϱ is, terwijl de potentiaalfunctie is:

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-qr}}{r}$$

Om deze stelling te bewijzen, merken we op dat de potentiaal van een agens, waarvoor de potentiaalfunctie $\frac{Ae^{-qr}}{r}$ geldt, voldoet aan de differentiaal-vergelijking

$$\nabla^2 \psi = q^2 \psi - 4 \pi A \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

welke een bijzonder geval is van vergelijking (3). Kunnen we nu

aantoonen dat er onder de gegeven voorwaarden slechts ééne oplossing van (11) mogelijk is, zoo is dus de stelling bewezen. Wij zullen dat doen door aan te toonen, dat zoo er twee oplossingen zijn het verschil dier functies overal nul moet zijn.

Laten ψ en v twee oplossingen van vergelijking (11) zijn en stellen we $\psi - v = u$, zoo zal de nieuwe functie u voldoen aan de vergelijking:

$$\nabla^2 u = q^2 u.$$

Daar ψ en v en hare eerste afgeleiden naar x, y en z overal continu ondersteld worden, is dit ook het geval met de functie u en we kunnen dus voor die grootheid de bekende stelling van Green toepassen. Dit geeft de vergelijking:

$$\int (\nabla^2 u)\, u \, d\tau = \int u \left(\frac{du}{dx} \cos \alpha + \frac{du}{dy} \cos \beta + \frac{du}{dz} \cos \gamma \right) ds -$$

$$- \int \left\{ \left(\frac{du}{dx} \right)^2 + \left(\frac{du}{dy} \right)^2 + \left(\frac{du}{dz} \right)^2 \right\} d\tau \quad . \quad . \quad (12)$$

Verminderen we de beide leden dezer vergelijking met $\int q^2 u^2 \, d\tau$, zoo krijgen we:

$$\int(\nabla^2 u - q^2 u)\, u\, d\tau = \int u \left(\frac{du}{dx}\cos\alpha + \frac{du}{dy}\cos\beta + \frac{du}{dz}\cos\gamma\right) ds -$$

$$- \int \left\{ \left(\frac{du}{dx}\right)^2 + \left(\frac{du}{dy}\right)^2 + \left(\frac{du}{dz}\right)^2 + q^2 u^2 \right\} d\tau$$

Door nu, evenals DIRICHLET [1]) bij zijn bewijs van eene overeenkomstige stelling met betrekking tot de potentiaalfunctie $\frac{1}{r}$, de uitzonderingsplaatsen door nauwaansluitende vlakken te omgeven en een kubus te construeeren, waarvan het middelpunt samenvalt met den oorsprong van het coördinatenstelsel, terwijl ze alle uitzonderingsplaatsen omsluit, kunnen we bovenstaande vergelijking toepassen voor de ruimte begrepen tusschen de zijvlakken der kubus en de om de uitzonderingsplaatsen geconstrueerde vlakken. De eerste term van het rechterlid bestaat dan uit de som van een aantal vlakte integralen, welke voor de vlakken der kubus nul worden, zoodra men de ribben der kubus onbepaald groot laat worden, terwijl de vlakte-integralen over de oppervlakten der vlakken, welke de uitzonderingsplaatsen omgeven, voor elk oppervlak twee tegengestelde gelijke waarden opleveren, zoodat ze voor elk oppervlak een waarde nul opleveren. De vlakte-integralen hebben dus een som nul. Verder is $\nabla^2 u = q^2 u$. De ruimte-integraal van het linkerlid is dus ook nul.

Derhalve:

$$\int \left\{ \left(\frac{du}{dx}\right)^2 + \left(\frac{du}{du}\right)^2 + \left(\frac{du}{dz}\right)^2 + q^2 u^2 \right\} d\tau = 0$$

waaruit volgt:

$$u = 0 \quad \text{of} \quad \psi = v \quad q.\, d.\, e.$$

Als potentiaalfunctie moet de meer algemeene functie

$$\varphi(r) = \frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$$

bij deze beschouwingen uitgesloten worden.

Voor punten n.l. welke onbepaald ver van het agens afliggen, zou in dat geval, wanneer M de totale massa voorstelt:

$$\psi = M\,\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r}$$

---

[1]) Vorlesungen über die im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der Entfernung wirkenden Kräfte von P. G. LEJEUNE-DIRICHLET. blz. 32.

Volgens de derde voorwaarde moet nu $r\psi$ nergens oneindig worden.

Nu is $r\psi = M(Ae^{-qr} + Be^{qr})$ en e^{qr} wordt voor $r = \infty$ onbepaald groot. Alleen voor $B = 0$ hebben we dat bezwaar niet. We moeten ons dus bepalen tot de VAN DER WAALS'sche functie en eene algemeene omkeering van stelling I kan op deze wijze niet aangetoond worden. Van veel belang zou zulk een stelling hier trouwens niet zijn daar voor $B \gtrless 0$ de potentiaalfunctie eigenschappen heeft, welke we bij de molekulaire krachten nooit waarnemen.

Potentieele energie in de eenheid van volume.

Zoeken we nu voor de VAN DER WAALS'sche potentiaalfunctie, welke we schrijven:

$$\varphi(r) = -f\frac{e^{-qr}}{r}$$

de potentieele energie van een agens over verschillende ruimten continu verspreid. Is ψ de potentiaal en ϱ de dichtheid, zoo hebben we voor die grootheid:

$$W = \frac{1}{2}\int \psi \varrho \, d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Deze integraal beschouwen we als een integraal over de geheele ruimte genomen. Nu is volgens de vergelijking (11)

$$\nabla^2 \psi = q^2 \psi + 4\pi f \varrho$$

en dus:

$$\varrho = \frac{\nabla^2 \psi - q^2 \psi}{4\pi f}$$

Door substitutie in (13):

$$W = \frac{1}{8\pi f}\int \psi \nabla^2 \psi \, d\tau - \frac{q^2}{8\pi f}\int \psi^2 \, d\tau \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Nu is

$$\int \psi \nabla^2 \psi \, d\tau = \int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2} d\tau + \int \psi \frac{d^2\psi}{dy^2} d\tau + \int \psi \frac{d^2\psi}{dz^2} d\tau \quad . \quad (15)$$

Door partieele integratie:

$$\int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2}\, d\tau = \iint \frac{d\psi}{dx}\, \psi\, dy\, dz - \int \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 d\tau$$

Omdat op onbepaald grooten afstand van het agens ψ en $\frac{d\psi}{dx}$ nul worden [1]) vervalt de vlakteintegraal en dus:

$$\int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2}\, d\tau = -\int \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 d\tau \ .$$

Door substitutie van deze uitdrukking voor $\int \psi \frac{d^2\psi}{dx^2}\, d\tau$ en de overeenkomstige uitdrukkingen voor de andere ruimteintegralen van (15) in vergelijking (14) vindt men:

$$W = -\frac{1}{8\pi f} \int \Sigma \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 d\tau - \frac{q^2}{8\pi f} \int \psi^2\, d\tau$$

$$\left\{ \Sigma \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 \right\}.$$

De energie in de eenheid van volume wordt dus:

$$-\frac{1}{8\pi f} \left\{ \Sigma \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + q^2 \psi^2 \right\}.$$

Stellen we:

$$R^2 = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2$$

zoo kunnen we nog schrijven:

$$-\frac{R^2 + q^2\psi^2}{8\pi f} \text{ [2])} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

of q door $\frac{1}{\lambda}$ vervangende:

---

[1]) Voegt men de leden der laatste vergelijking bij die der overeenkomstige voor de andere assen, zoo kunnen de vlakteintegralen te samen als één vlakte-integraal over een bol opgevat worden. Voor $r = \infty$ wordt deze integraal $= 0$.

[2]) $q\,\psi$ heeft de afmeting van een kracht, want q is het omgekeerde van een lengte.

$$- \frac{1}{8\pi f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16a)$$

Voor $f = 1$ en $q = 0$, komt men weer terug op de bekende uitdrukking

$$- \frac{R^2}{8\pi} .$$

Deze uitdrukking is negatief omdat de konstante van de potentiaalfunctie gelijk nul gesteld is. Ze beteekent dus zonder het — teeken de arbeid om bij aantrekkende krachten het agens onbepaald ver uit elkaar te brengen.

Spanningen in het medium.

MAXWELL toonde aan dat de kracht, welke twee electrische systemen op elkaar uitoefenen, opgevat kan worden als een eenvoudig stelsel spanningen in het medium. Ditzelfde geldt ook voor de algemeene potentiaalfunctie $\varphi(r) = \frac{A e^{-qr} + B e^{qr}}{r}$ en dus ook voor de VAN DER WAALS'sche potentiaal.

Denken we ons een agens over verschillende ruimten verspreid, waarvoor de potentiaalfunctie $\varphi(r)$ geldt en sluiten we een zeker deel door een gesloten vlak in. Noemen we dat laatste deel het systeem I en het overige het systeem II. De resultante der X-componenten der krachten van stelsel II op stelsel I is dan:

$$X_1 = - \int \frac{d\psi}{dx} \varrho \, d\tau \quad ^{1})$$

Volgens vergelijking (3) is:

$$\varrho = \frac{q\,\psi - \nabla^2 \psi}{4\pi(A + B)}$$

derhalve

$$4\pi(A + B) X_1 = \int \nabla^2 \psi \frac{d\psi}{dx} d\tau - q^2 \int \psi \frac{d\psi}{dx} d\tau .$$

Nu is (zie MAXWELL 1873, blz. 129, I, of de Duitsche vertaling 1883, blz. 155, I)

---

[1]) Hier geldt dezelfde opmerking, als ik reeds meermalen bij dergelijke berekeningen gemaakt heb. Zie bijv. Journal de Physique 1899, blz. 546. Gewoonlijk wordt deze uitdrukking voor X_1 op omslachtige wijze aangetoond.

$$\nabla^2 \psi \frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dx}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d\psi^2}{dz^2}\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left\{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2\right\} + \frac{d}{dy}\left(\frac{d\psi}{dx}\frac{d\psi}{dz}\right).$$

Stellen we nu:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - q^2\psi^2 = 8\pi(A+B)\,p_{xx}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - q^2\psi^2 = 8\pi(A+B)\,p_{yy}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - q^2\psi^2 = 8\pi(A+B)\,p_{zz}$$

$$\frac{d\psi}{dy}\frac{d\psi}{dz} = 4\pi(A+B)\,p_{yz} = 4\pi(A+B)\,p_{zy}$$

$$\frac{d\psi}{dz}\frac{d\psi}{dx} = 4\pi(A+B)\,p_{zx} = 4\pi(A+B)\,p_{xz}$$

$$\frac{d\psi}{dx}\frac{d\psi}{dy} = 4\pi(A+B)\,p_{xy} = 4\pi(A+B)\,p_{xy}$$

zoo wordt

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\psi}{dx}\nabla^2\psi = (A+B)\left\{\frac{dp_{xx}}{dx} + \frac{dp_{yx}}{dy} + \frac{dp_{zx}}{dz}\right\}$$

en dus:

$$X_1 = \left(\int \frac{dp_{xx}}{dx} + \frac{dp_{yx}}{dy} + \frac{dp_{zx}}{dz}\right) d\tau$$

of als een vlakteintegraal over het aangebrachte vlak, dat systeem I omsluit:

$$X_1 = \int (l\,p_{xx} + m\,p_{yx} + n\,p_{zx})\,ds$$

en evenzoo:

$$Y_1 = \int (l\,p_{xy} + m\,p_{yy} + n\,p_{zy})\,ds$$

$$Z_1 = \int (l\,p_{xz} + m\,p_{yz} + n\,p_{zz})\,ds$$

Geheel op dezelfde wijze als MAXWELL kunnen we nu hieruit weder besluiten dat, wanneer een deel van het geheele stelsel omsloten wordt door een potentiaaloppervlak, de werking van het overige deel op het ingesloten stelsel opgevat kan worden als een spanning (of druk) loodrecht op dat potentiaaloppervlak en dus in de richting der krachtlijnen en een druk (of spanning) rondom de krachtlijnen loodrecht er op. De grootte der spanning wordt hier:

$$\frac{R^2 - q^2\psi^2}{8\pi(A+B)} \quad \text{of voor } B = 0 \text{ en } A = -f: \quad \frac{R^2 - q^2\psi^2}{8\pi f}$$

De grootheid q is de reciproke waarde van λ in de potentiaalfunctie van VAN DER WAALS. Derhalve:

$$-\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right).$$

Is $R^2 > \dfrac{\psi^2}{\lambda^2}$ zoo is de uitdrukking negatief en de spanning wordt eene drukking. De waarde dier uitdrukking is dan:

$$\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Nemen we het vlakteelement, waarvoor de spanning of drukking bepaald moet worden, loodrecht op de krachtlijnen, en stellen l, m en n de richtingscosinussen van den naar buiten gerichten normaal voor, zoo is de x-component der kracht, welke het element (als een deel van een gesloten oppervlak beschouwd) aangrijpt

$$l\,p_{xx} + m\,p_{yz} + n\,p_{xz}\,.$$

Nu is:

$$8\pi(A+B)\{l\,p_{xx} + m\,p_{yz} + n\,p_{xz}\} =$$

$$= l\left\{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 - \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 - q^2\psi^2\right\} + 2\,m\frac{d\psi}{dx}\frac{d\psi}{dy} + 2\,n\frac{d\psi}{dx}\frac{d\psi}{dz}$$

en verder geldt de betrekking:

$$l\frac{d\psi}{dx} + m\frac{d\psi}{dy} + n\frac{d\psi}{dz} = 0\,.$$

Door combinatie dezer twee vergelijkingen vindt men gemakkelijk:

$$8\pi(A+B)\{l\,p_{xx}+m\,p_{yz}+n\,p_{xz}\}=$$

$$=-l\left\{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2+q^2\psi^2\right\}.$$

Daar we de kracht opgevat hebben als een vector in de richting van den naar buiten gerichten normaal, geeft bovenstaande vergelijking ons dus de kracht waarmede het element van binnen naar buiten wordt aangegrepen. De uitdrukking tusschen de accolades in het rechter lid is steeds positief en derhalve krijgen we een negatieve spanning of een positieve drukking:

$$\frac{R^2+q^2\psi^2}{8\pi(A+B)}$$

Voor de potentiaalfunctie van VAN DER WAALS is $B=0$ $A=-f$ en $q=\dfrac{1}{\lambda}$, derhalve vinden we hier een (positieve) *spanning*:

$$\frac{1}{8\pi f}\left(R^2+\frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)$$

Terwijl voor een electrisch systeem het krachtenstelsel beschreven kan worden als een stelsel *spanningen* in de richting der krachtlijnen en een stelsel *drukkingen* loodrecht op de krachtlijnen, zien we dat hier in de richting der krachtlijnen zoowel spanningen als drukkingen voor kunnen komen. Loodrecht op de krachtlijnen komen alleen spanningen voor, terwijl bij electrisch agens juist het omgekeerde plaats vindt. Is in het laatste geval de numerieke waarde van de spanning gelijk aan die der drukking, in ons geval is overal, waar ψ en R van nul verschillen de spanning *niet* gelijk aan de drukking. Voor de potentieele energie per eenheid van volume vonden we:

$$W=-\frac{1}{8\pi f}\left(R^2+\frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)$$

en zien dus:

de absolute waarde der potentieele energie in de eenheid van volume is gelijk aan de spanning loodrecht op de krachtlijnen.

De oppervlakte-spanning en de moleculair druk.

Denken we ons een vloeistof in evenwicht met haren verzadigden damp. In de overgangslaag kunnen we de krachtlijnen loodrecht op

het grensvlak voorstellen. Stellen we ons nu het grensvlak als horizontaal voor en dus de krachtlijnen in de capillaire laag verticaal. Zijn de bovenstaande beschouwingen juist zoo zal men derhalve, in de onderstelling van continue stofverdeeling met eene gemiddelde dichtheid, voor de oppervlaktespanning juist dezelfde waarde moeten krijgen als uit de berekeningen van VAN DER WAALS in zijne „theorie der capillariteit" volgen. Berekenen we evenwel eerst den molekulairdruk; d.i. de kracht, waarmede een zuil van de grenslaag met de eenheid van doorsnede in de richting van de vloeistof door de omringende stof naar beneden wordt getrokken.

Per eenheid van oppervlak vonden we een druk, aangegeven door de formule:

$$D = \frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)$$

De bedoelde kracht, welke we K zullen noemen, is niets anders dan het verschil tusschen de absolute waarden van dien druk D op het boven- en grondvlak van het zuiltje der grenslaag. Noemen we nu de potentiaal in den damp ψ_2 en in de vloeistof ψ_1 en bedenken we dat R zoowel in den damp als in de vloeistof gelijk nul gesteld mag worden, zoo vinden we dus:

$$K = \frac{1}{8\pi f \lambda^2}\left(-\psi_2^2 + \psi_1^2\right) = \frac{\psi_1^2 - \psi_2^2}{8\pi f \lambda^2} \quad ^{1})$$

Daar verder

$$\psi_1 = -4\pi f \lambda^2 \varrho_1 \quad \text{en} \quad \psi_2 = -4\pi f \lambda^2 \varrho_2$$

of

$$\psi_1 = -2a\varrho_1 \quad \text{en} \quad \psi_2 = -2a\varrho_2$$

---

[1]) De beschouwde drukkingen zijn dus hier negatief en dus eigenlijk spanningen. Overigens zijn de begrippen spanning en drukking zeer betrekkelijk. Niets belet ons om door de geheele massa den druk en spanning met een bepaald overal even groot bedrag te vermeerderen. Het nieuwe stelsel drukkingen en spanningen zal even goed een beeld van het krachtenstelsel geven als het oorspronkelijke. Dit blijkt ook dadelijk uit den vorm van de ruimte-integraal, welke de kracht tusschen twee deelen van het stelsel voorstelt:

$$X_1 = \int\left(\frac{dp_{xx}}{dx} + \frac{dp_{xy}}{dy} + \frac{dp_{xz}}{dz}\right)d\tau$$

De coëfficient van $d\tau$ bestaat uit de som van drie differentiaalquotienten. Men mag dus p_{xx}, p_{xy} en p_{xz} met constante bedragen vermeerderen.

Is de hydrostatische drukking door de geheele massa gelijk aan den buitendruk en werkt dus op het stelsel niets anders dan de drukking der lucht, zoo is de druk $\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)$ op *eene constante na* gelijk aan den thermischen druk met tegengesteld teeken.

kunnen we ook schrijven:

$$K = \frac{4\,a^2\,\varrho_1^2 - 4\,a^2\,\varrho_2^2}{4\,a} = a\,(\varrho_1^2 - \varrho_2^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Verwaarloozen we ϱ_2 ten opzichte van ϱ_1 zoo krijgen we de bekende uitdrukking van LAPLACE:

$$K = a\,\varrho_1^2$$

LAPLACE toonde deze betrekking evenwel alleen aan in de onderstelling dat de dichtheid in de vloeistof (ook in de grenslaag) overal even groot was.

Voor de spanning *loodrecht op* de krachtlijnen en dus in ons geval in de richtingen evenwijdig aan het grensvlak, vonden we:

$$\frac{1}{8\,\pi\,f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)$$

Deze uitdrukking geldt per eenheid van oppervlak. Voor een elementair-rechthoekje der dwarsdoorsnede van de grenslaag (dus loodrecht op de niveau-vlakken) waarvan twee zijden evenwijdig loopen aan de niveau-vlakken en de eenheid van lengte hebben, terwijl de beide andere zijden in de richting der raaklijnen loopen en eene differentiaal lengte dh hebben, krijgen we dus:

$$\frac{1}{8\,\pi\,f}\left(R^2 + \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right) dh\,.$$

De totale spanning in de grenslaag zal gelijk zijn aan de som dezer differentiaaluitdrukkingen, derhalve:

$$S\,^{1)} = \frac{1}{8\,\pi\,f}\int_1^2 R^2\,dh + \frac{1}{8\,\pi\,f\,\lambda^2}\int_1^2 \psi^2\,dh \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

De grenzen 1 en 2 hebben betrekking op vloeistof en damp.

Nu is in de theorie van VAN DER WAALS:

$$\psi = -\,2\,a\,\varrho - \frac{2\,c_2}{2}\,\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{2\,c_4}{\pi\,4}\,\frac{d^4\varrho}{dh^4} -$$

want

$$-\,R = -\,2\,a\,\frac{d\varrho}{dh} - \frac{2\,c_2}{2}\,\frac{d^3\varrho}{dh^3} - \frac{2\,c_4}{\pi\,4}\,\frac{d^5\varrho}{dh^5} -$$

[1]) De hier ingevoerde grootheid S is *niet* de grootheid H van LAPLACE.

Door substitutie der kwadraten dezer uitdrukkingen in (23), gebruik makende van de betrekkingen:

$$\lambda^2 = \frac{\frac{c_2}{2}}{a} = \frac{\frac{c_4}{\pi\, 4}}{\frac{c_2}{2}} = \frac{\frac{c_6}{\pi\, 6}}{\frac{c_4}{\pi\, 4}} = \ldots .$$

vindt men gemakkelijk:

$$S = a \int_1^2 \varrho^2\, dh - a\,\lambda^2 \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + a\,\lambda^4 \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh$$

Daar de spanning loodrecht op de krachtlijnen per eenheid van oppervlak gelijk was aan de potentiëele energie per eenheid van volume met tegengesteld teeken, hebben we dus ook die *energie* gevonden.

Gemakkelijk leidt men die energie ook rechtstreeks af uit de vergelijking voor de energie, die de massaeenheid in een punt van de grenslaag meer heeft dan binnen in de vloeistof. VAN DER WAALS vindt hiervoor:

$$-a\,(\varrho - \varrho_1) - \frac{c_2}{\pi\, 2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{\pi\, 4}\frac{d_4\varrho}{dh^4} -$$

Voor de geheele grenslaag krijgen we dus per eenheid van oppervlak een potentiëele energie:

$$-a \int_1^2 \varrho^2\, dh + a\,\varrho_1 \int_1^2 \varrho\, dh - \frac{c_2}{\pi\, 2}\int_1^2 \varrho\,\frac{d^2\varrho}{ah^2}\, dh - \frac{c_4}{\pi\, 4}\int_1^2 \varrho\,\frac{d^4\varrho}{dh^4}\, dh -$$

$\int \varrho\, dh =$ massa der grenslaag per eenheid van oppervlak $= m$.

Voorts is:

$$\int_1^2 \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2}\, dh = \int_1^2 \varrho\, d\frac{d\varrho}{dh} = -\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh$$ [1])

$$\int_1^2 \varrho \frac{d^4\varrho}{dh^4}\, dh = \int_1^2 \varrho\, d\frac{d^3\varrho}{dh^3} = -\int_1^2 \frac{d^3\varrho}{dh^3}\frac{d\varrho}{dh}\, dh = -\int_1^2 \frac{d\varrho}{dh}\, d\frac{d^2\varrho}{dh^2} = \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh$$

[1]) De differentiaal-quotienten $\frac{d\varrho}{dh}$, $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ enz. zijn buiten de grenslaag nul.

De potentiëele energie per eenheid van oppervlak wordt dus:

$$W = -a\int_1^2 \varrho^2\, dh + a\,\varrho_1\, m + \frac{c_2}{\pi 2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - \frac{c_4}{\pi 4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \,.$$

Als nultoestand hebben we hier dien van de vloeistof genomen. Nemen we als nultoestand oneindige verdunning, zoo wordt $a\,\varrho_1\, m = 0$ en derhalve:

$$S = -W$$

Aardkunde. — De Heer HOFFMANN biedt, namens den Heer MARTIN, voor de Werken der Akademie eene verhandeling aan van den Heer Dr. H. VAN CAPPELLE: „*Nieuwe waarnemingen op het Nederlandsche diluviaalgebied voornamelijk met het oog op de kaarteering dezer gronden (II)*".

In handen gesteld van de Heeren MARTIN en BEHRENS om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij wordt aangeboden door den Heer HOFFMANN, namens den Heer MARTIN: „Die Fossilien von Java auf Grund einer Sammlung von Dr. R. D. M. VERBEEK", Heft 6—8.

De vergadering wordt gesloten.

(6 December 1899.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 30 December 1899.

Voorzitter: de Heer B. J. STOKVIS.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, HOOGEWERFF, BEHRENS, MAC GILLAVRY, MARTIN, P. ZEEMAN en KAMERLINGH ONNES hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd waren de vergadering bij te wonen.

Is ingekomen een schrijven van Mevrouw J. J. B. Grinwis—van Kerkwijk, bericht gevende van het overlijden van haren echtgenoot, wijlen het lid der Akademie Dr. C. H. C. Grinwis.

Naar aanleiding van dit bericht zegt de Voorzitter het volgende:

Door den dood van ons medelid Grinwis wordt onzer Afdeeling een gevoelige slag toegebracht.

CORNELIS HUBERTUS CAROLUS GRINWIS,

in 1831 te Haarlem geboren, was van 1869 af Lid onzer instelling. Kort te voren in 1867 was hij als Hoogleeraar te Utrecht in de wiskundige vakken, in de mechanica en in de mathematische physica beroepen, na alvorens reeds aan de Polytechnische School te Delft en aan het Gymnasium te Deventer, onderwijs in de wiskunde te hebben gegeven. In den phalanx der wiskundige Leden onzer Afdeeling nam hij eene aangezienc plaats in, en behalve zijn groot werk „de Theorie der Wrijvingselectriciteit" getuigt menige lijvige, goed doorwerkte verhandeling in onze Werken van zijn onafgebroken lust tot onderzoek van wiskundige problemata, en vooral van die uit de mathematische physica. Hij legde zich vooral er op toe, om de wiskundige moeilijkheden, die zich bij de vraagstukken uit de mathematische physica voordeden, te overwinnen en het gestelde probleem tot oplossing te brengen. Ook voor hem gold: „onvermoeide arbeid komt alles te boven".

In de laatste jaren hadden wij nauwelijks meer het voorrecht hem in ons midden te zien. Sedert hij door gezondheidsredenen gedwongen het professoraat te Utrecht had neergelegd, trok hij zich te Baarn terug, en verscheen niet meer onder ons, al behoorde hij vroeger tot die Leden, die geene Vergadering der Afdeeling verzuimden. Hij was een bescheiden rustig geleerde, wiens innemendheid op zijn gelaat te lezen stond, en die de vruchten van zijn geestelijken arbeid slechts hun te genieten gaf, die in staat waren, haar te waardeeren. Zijne nagedachtenis zal bij ons steeds in eere blijven.

Voorts zijn ingekomen:

1°. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 21 December 1899 met verzoek om bericht en raad omtrent een aanvraag aan H. M. de Koningin van den Heer A. M. DU CELLIÉE MULLER om in staat te worden gesteld zijne studiën in de Wis- en Sterrekunde te kunnen voltooien.

Deze brief wordt ter fine van praeadvies in handen gesteld van de Heeren J. A. C. OUDEMANS en J. C. KAPTEYN.

2°. Uitnoodiging van de kön. preuss. Akademie der Wissenschaften te Berlijn tot bijwoning van de feestelijke herdenking van het 200-jarig bestaan op 19—20 Maart a. s.

De Secretaris spreekt de wenschelijkheid uit, dat ook van de Afdeeling voor Wis- en Natuurkunde een lid worde afgevaardigd om met den afgevaardigde der Letterkundige Afdeeling de Akademie bij deze gelegenheid te vertegenwoordigen. Maar geen der leden stelde zich beschikbaar.

3°. Uitnoodiging van de Société de Biologie te Parijs tot bijwoning van de feestelijke herdenking van het 50-jarig bestaan op 27 December l.l. Deze uitnoodiging is met een brief van gelukwensch beantwoord.

4°. Circulaire van het Congrès d'Histoire des Sciences op 23—28 Juli 1900 te Parijs te houden. Ter inzage gelegd voor de leden der Akademie.

Aardkunde. — De Secretaris leest het door de Heeren MARTIN en BEHRENS gestelde verslag over de verhandeling van Dr. H. VAN CAPPELLE, getiteld: *„Nieuwe waarnemingen op het Nederlandsche diluviaalgebied, voornamelijk met het oog op de karteering dezer gronden"* (II).

Over de verhandeling van den Heer H. VAN CAPPELLE, getiteld: „Nieuwe waarnemingen op het Nederlandsche diluviaalgebied, voornamelijk met het oog op de karteering dezer gronden" hebben de ondergeteekenden de eer het volgende te berichten:

De schrijver stelt eerst de moeilijkheden in het licht, die aan eene karteering van het *moraine dek* verbonden zijn, vooral ook in de Veluwe; deze vloeien voort uit hare slechts plaatselijke ontwikkeling en de doorgaans geringe dikte, niet het minst echter uit de aanzienlijke ontwikkeling der zandige afspoelingsprodukten in deze streek, waardoor het moraine dek aan het oog onttrokken wordt. Toch geeft de schrijver een schetskaartje van de verspreiding van het moraine

dek in een deel der Veluwe. Het *helling- of heidezand*, een afspoelingsprodukt der hoogten, bezit in de Veluwe eene zoodanige verspreiding, dat verreweg het grootste gedeelte der oppervlakte door deze zandvorming wordt ingenomen. Het hoofdgedeelte der verhandeling betreft de *loessformatie van den Veluwezoom*, die tot nu toe nog door geen enkelen geoloog uitvoerig werd behandeld. De schrijver is van oordeel: „dat de loessachtige grond die tegen de hellingen der Arnhem-Dierensche hoogten afgezet is en veelal de hoogste heuveltoppen bedekt, samenhangt met het loess der Rijnstreken en het Limburgsche loessterrein en dat deze vorming als een hoogvloedslib te beschouwen is, door den Rijn en den IJssel afgezet, toen zij hare beddingen nog niet tot hare tegenwoordige diepte hadden ingesneden." Hij tracht verder de stelling te verdedigen: „dat deze afzetting heeft plaats gehad in den tijd toen het tweede landijs zich niet ver van de Nederlandsche grens bevond en ook de Zwitsersche gletschers zich opnieuw ver buiten hun tegenwoordig gebied hadden uitgebreid.

De ondergeteekenden bevelen deze verhandeling ter opname in de geschriften der Akademie aan.

K. MARTIN.
TH. H. BEHRENS.

De conclusie van het verslag om deze verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie wordt goedgekeurd.

Natuurkunde — Mededeeling van den Heer P. ZEEMAN: „*Waarnemingen over eene asymmetrische verandering van ijzerlijnen bij straling in een magnetisch veld*".

1. Wat zeker bij eene beschouwing van door het magnetische veld in tripletten opgeloste spectraallijnen sterk opvalt is de symmetrie in afstand en sterkte van de uiterste componenten dier tripletten. In het bijzonder zijn er bij ijzer vele der sterkere lijnen die een ideaal geval schijnen op te leveren van de oorspronkelijk door LORENTZ's theorie voorspelde tripletten. Eerst bij aandachtige beschouwing vallen onder de zwakkere lijnen enkele op, die wat intensiteit aangaat asymmetrisch schijnen te zijn. In eene vroegere verhandeling (van Juni '98) heb ik de redenen meegedeeld waarom ik naar tripletten met een sterkeren component aan den kant van het rood heb gezocht. Ik vond er enkele in *sterke* velden. Van vele der gevonden asymmetrische tripletten kon ik echter bewijzen dat ze aan storingen waren toe te schrijven en ik kwam tot het besluit dat

een richtende werking van het magnetisch veld op de banen der lichtionen niet bestond. Ik heb mij later niet met dit vraagstuk bezig gehouden.

2. Eenigen tijd geleden had Prof. VOIGT uit Göttingen de vriendelijkheid mij per brief mede te deelen dat door hem uit de theorie was afgeleid, dat normale tripletten in *zwakke* magnetische velden eene bijzondere asymmetrie moeten vertoonen: de uiterste component aan den kant van het *rood* krijgt de *grootste intensiteit*, terwijl de component aan den kant van het *violet* op den *grootsten afstand* van de oorspronkelijke lijn komt. In zwakke velden treden deze asymmetrieën op den voorgrond om juist in sterke te verdwijnen [1]).

Volgaarne heb ik aan het verzoek van den Heer VOIGT voldaan om deze uitkomsten der theorie aan de waarneming te toetsen.

Te eerder ging ik daartoe over omdat ik thans kon gebruik maken van een voortreffelijk concaaf tralie, dat Prof. ROWLAND de bijzondere vriendelijkheid had voor mij te onderzoeken en uit te kiezen. Het is, evenals het vroeger door mij gebruikte Leidsche tralie, van 3 M. straal en bezit 14438 lijnen per inch. In definitie der lijnen overtreft het echter vrijwat het vroeger door mij gebruikte. De meeste opnamen konden nu in de tweede orde geschieden.

3. Ik heb getracht in het spectrum der eerste orde bij ijzer (waarop ook alle volgende mededeelingen betrekking hebben) door directe waarneming eene ongelijkheid der uiterste componenten te vinden. Daarbij werd vóór de spleet een Nicol met het trillingsvlak verticaal geplaatst, zoodat alleen de uiterste componenten zichtbaar waren zoodra de vonk in het magnetisch veld oversprong.

Niettegenstaande de beide genoemde componenten slechts even gescheiden waren en dus de omstandigheden zoowel wat betreft de veldsterkte, als wat de gemakkelijkheid van vergelijking aangaat zeer gunstig waren, gelukte het mij niet volkomen zeker een verschil in intensiteit der randcomponenten te constateeren. Mogelijk dat het flikkeren der vonk ongunstig voor deze waarnemingen is.

4. Gelukkiger was ik echter bij photographische opnamen. Ik maakte die in het spectrum der tweede en derde orde en wel voor de golflengten tusschen 3400 en 3900 in de tweede orde en een iets kleiner gebied in de derde.

---

[1]) Binnenkort zal het stuk van VOIGT in Wiedemann. Ann. verschijnen onder den titel: „Dissymmetrie der ZEEMAN'schen Triplets."

Ik plaatste geen Nicol vóór de spleet, maar gebruikte eene veldsterkte die daardoor nog nader gekarakteriseerd moge worden dat van de sterkere lijnen ongeveer het twee-derde gedeelte in tripletten of quadrupletten (die bij de gebruikte veldsterkte meest doubletten schenen) was gesplitst. Ik kon behalve naar ongelijkheid in intensiteit ook naar asymmetrie in afstand bij de tripletten uitzien. Na uitsluiting van die lijnen waarbij de vroeger door mij vermelde storingen [1]) zich kunnen voordoen, vond ik inderdaad verscheidene lijnen, die de door VOIGT voorspelde asymmetrieën, zij het dan ook uiterst zwak, vertoonden. In enkele gevallen kon ik alleen de asymmetrie der intensiteit of van de afstanden constateeren, in andere echter beide asymmetrieën. Het verschijnsel is zeer zwak.

Het verschil in afstand der componenten naar violet en rood bedroeg nooit meer dan 8 pCt. Ik wil voor het oogenblik er mij van onthouden de golflengten der lijnen met de bedragen der gevonden asymmetrieën op te geven. De volgende lijnen vertoonen echter beide of een van beide verschijnselen: 3878.71, 3709.40, 3687.60, 3735.01, 3498.00, 3763.91, 3749.64. [2])

5. Daar de uiterste componenten van quadrupletten zich normaal gedragen, heb ik ook daarbij nagegaan of de uiterste componenten naar rood en naar violet een intensiteitsverschil vertoonden. Ik vond dit bij 3466.01, 3475.61, 3705.73, 3722.73, 3872.65.

Bovendien vertoonden hiervan 3466.01 en 3705.73 eene verschuiving van het midden der uiterste componenten ten opzichte van dat der binnenste naar het violet. Deze laatste waarneming althans wat betreft 3466.01, wordt bevestigd door eene waarneming, van REESE [3]): „but the most careful measurements that I could make indicated a possibility that in the case of 3466.0 the mean of the inner pair is a trifle farther toward the red than that of the outer pair."

Ofschoon VOIGT's ontwikkelingen alleen betrekking hebben op tripletten, zoo ligt het toch wel voor de hand ook deze waarnemingen over quadrupletten als een aanwijzing ten gunste van de theorie te beschouwen.

6. Bij het triplet uit de lijn 3733.46 vond ik den component naar violet op een *kleineren* afstand dan die naar rood van de oor-

---

[1]) Verslag der Gew. Verg. 25 Juni 1898.

[2]) De golflengten van het vonkenspectrum volgens EXNER en HASCHEK.

[3]) Notes on the ZEEMAN Effect, Johns Hopkins University Circular, June 1899, N°. 140. Phil. Mag, Sept. 1899.

spronkelijke lijn, zonder dat ik in de intensiteit der uiterste componenten een duidelijk verschil kon constateeren. Daarentegen vond ik bij triplet 3824.58 de component naar *violet* duidelijk sterker dan die naar rood.

Het schijnt mij niet waarschijnlijk, dat in het laatste geval eene storing door de luchtlijn 3824.4 (Neovius) optreedt, daar de bedoelde component scherp en de luchtlijn bovendien zeer zwak is. Deze is niet zichtbaar op een negatief, genomen met een zeer zwak veld en met eenzelfden expositieduur als waarbij het negatief genomen werd waarop de sterkere component naar violet voorkomt.

Of door deze waarnemingen de theorie zal moeten worden uitgebreid of dat er nog andere storingen aanwezig zijn moet nader worden uitgemaakt.

7. Uit de medegedeelde waarnemingen schijnt dus wel tot het werkelijke bestaan van asymmetrieën besloten te mogen worden. Intusschen doet men wel niet te vergeten, dat de gevonden afwijkingen van de symmetrie buitengewoon klein zijn, en dat het dus gewenscht blijft nog op eene andere wijze de realiteit ervan te bevestigen. Ik hoop dit in eene volgende mededeeling te doen.

Ten slotte wil ik nog vermelden, waarop mij trouwens ook Prof. Voigt opmerkzaam maakte, dat mijne waarneming geen beslissing brengt tusschen zijne theorie en die van Lorentz, maar eene bevestiging oplevert van wat aan beide theorieën gemeenschappelijk ten grondslag ligt [1]).

Wiskunde. — De Heer Kluyver doet eene mededeeling, getiteld: „*De formules van* Borel *over divergente reeksen*".

In zijne verhandeling over divergente reeksen (Ann. sc. de l'École norm., t. 16, p. 77, noot) merkte Borel op, dat in zijne „toegevoegde geheele functie"

$$E(az) = \sum_0^\infty \frac{u_n\, a^n}{n!}$$

de factor $a_n : n!$ wellicht met voordeel te vervangen zou zijn door $a^{\frac{n}{p}} : \Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)$, waarin p een positief geheel getal beteekent.

---

[1]) Zie over het verband tusschen beide theorieën Lorentz Phys. Zeitsch. v. Riecke u. Simon. S. 39. 1899.

In deze mededeeling zal de juistheid van deze opmerking worden aangetoond. Het zal blijken, dat deze kleine verandering in $E(az)$ voert tot een „gebied van sommeerbaarheid" geheel gelijk aan die, welke door BOREL zelven en ook door SERVANT (Ann. de Toulouse, 2[e] série, t. 1, p. 152) gevonden werden, toen zij andere wijzigingen van de toegevoegde geheele functie beschouwden.

Uitgaande van de functie $f(z)$ en hare reeksontwikkeling

$$f(z) = \sum_0^\infty c_n z^n = \sum_0^\infty u_n \,,$$

van welke ontwikkeling wij aannemen, dat zij een eindigen convergentiestraal heeft, beschouwen wij de toegevoegde geheele functie

$$E_p(a/z) = \sum_0^\infty \frac{c_n z^n a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)} \,.$$

Het geheele getal p is willekeurig; wordt p gelijk één genomen, dan wordt de functie $E_1(a/z)$ weder de functie $E(az)$ van BOREL. In de eerste plaats zal het noodig zijn $E_p(a/z)$ door eene bepaalde integraal voor te stellen. Een passende integratieweg wordt op de volgende wijze verkregen. Wij trekken in het complete x-vlak eene kromme ongeveer in de gedaante van eene cardioïde, waarvan het keerpunt in $x = 0$ wijst in de richting van $x = -\infty$, terwijl de kromme zelf den oorsprong omgeeft. Wij onderstellen, dat de weg W aanvangt in $x = 0$ en dat hij, langs de cardioïde in positieve richting rond den oorsprong gaande, ook weder in $x = 0$ eindigt.

Met deze onderstelling aangaande W hebben wij dadelijk

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)} = \frac{1}{2\pi i}\int_W \frac{e^{-\frac{1}{x}}}{x} \left(x^{\frac{1}{p}} e^{-\frac{\pi i}{p}}\right)^n dx \,,$$

$$\frac{c_n z^n a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)} = \frac{1}{2\pi i}\int_W \frac{e^{-\frac{a}{x}}}{x} c_n \left(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}}\right)^n dx \,,$$

en eindelijk, indien $|x|$ slechts klein genoeg blijft:

$$E_p(a/z) = \frac{1}{2\pi i}\int_W \frac{e^{-\frac{a}{x}}}{x} \sum_0^\infty c_n \left(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{i}{p}}\right)^n dx ,$$

of

$$E_p(a/z) = \frac{1}{2\pi i}\int_W \frac{e^{-\frac{a}{x}}}{x} f\left(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}}\right) dx .$$

Deze laatste vergelijking heeft echter geene bepaalde beteekenis, tenzij gedurende de integratie de waarde van $f(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}})$ zonder dubbelzinnigheid kan worden vastgesteld. Dit vereischt, dat het gebied door W ingesloten geen enkel van de singuliere punten t van $f(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}})$ bevat. Wij willen aannemen, dat $f(z)$ in het complexe z-vlak kan worden voortgezet over den convergentiecirkel van de reeks $\sum_0^\infty c_n z^n$ heen, en dat de functie buiten dien cirkel eene groep van singuliere punten $\alpha = A e^{i\beta}$ bezit. Dan heeft, als wij $z = \varrho e^{i\theta}$ nemen, de functie $f(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}})$ in het x-vlak eene dergelijke groep van singuliere punten, bepaald door

$$\frac{1}{t} = -\frac{\varrho^p}{A^p}\cos p(\theta-\beta) - i\frac{\varrho^p}{A^p}\sin p(\theta-\beta) .$$

Ten einde nu de punten t uit te sluiten van het gebied begrensd door de cardioïde, beperken wij z in het z-vlak tot eene figuur, die op de volgende wijze wordt geconstrueerd. Elk der punten $\alpha = A e^{i\beta}$ bepaalt eene kromme, welker vergelijking in pooleoördinaten geschreven kan worden

$$\varrho^p = \frac{A^p}{\cos p(\theta-\beta)} ,$$

en het samenstel dezer krommen verdeelt het z-vlak in een stelsel van kromlijnige veelhoeken. In een dezer veelhoeken, dien wij door G_p zullen aanduiden, ligt de oorsprong en ook de convergentiecirkel. Wij onderstellen nu, dat het punt z nimmer het inwendige van dezen veelhoek G_p verlaat.

In dat geval hebben wij voortdurend

$$\frac{\varrho^p}{A^p} \cos p(\theta - \beta) < \frac{1}{1+\varepsilon},$$

en dientengevolge

$$\text{bestaanbaar stuk van } \left(\frac{1}{t} + \frac{1}{1+\varepsilon}\right) > 0 .$$

Anders gezegd, wij kunnen beweren, dat de punten t in het x-vlak gelegen zijn buiten den cirkel met middellijn $1+\varepsilon$ en met het middelpunt $x = -\frac{1}{2}(1+\varepsilon)$. Buitendien, daar wij noodzakelijkerwijze $|z|$ eindig moeten veronderstellen, moet er eene van nul verschillende minimumwaarde van $|t|$ bestaan, zoodat het steeds mogelijk moet worden geacht om de lus W op zulk eene wijze aan te brengen, dat alle punten t er buiten liggen, terwijl de lus tegelijkertijd den cirkel met middellijn 1 en het middelpunt $x = -\frac{1}{2}$ geheel omgeeft.

Deze laatste voorwaarde wordt aan den weg W gesteld, opdat wij gedurende de integratie steeds zullen hebben

$$\text{bestaanbaar stuk van } \left(\frac{1}{x} + 1\right) > 0 .$$

Met de aldus geconstrueerde lus W als integratieweg zal de vergelijking

$$E_p(a/z) = \frac{1}{2\pi i}\int_W \frac{e^{-\frac{a}{x}}}{x} f\left(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}}\right) dx$$

hare beteekenis behouden, ook wanneer het punt z den convergentiecirkel overschrijdt, mits het slechts binnen den veelhoek G_p blijft. De eerste eigenschap van de functie $E_p(a/z)$ kan nu dadelijk bewezen worden. Vermenigvuldigende met e^{-a} hebben wij:

$$\lim_{a=+\infty} e^{-a} E_p(a/z) = \frac{1}{2\pi i}\int_W \frac{1}{x} f\left(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}}\right) \lim_{a=+\infty} e^{-a\left(\frac{1}{x}+1\right)} dx$$

en dus, omdat

$$\lim_{a=+\infty} e^{-a\left(\frac{1}{x}+1\right)} = 0,$$

$$\lim_{a=+\infty} e^{-a} E_p(a/z) = \lim_{a=+\infty} e^{-a} \sum_0^\infty \frac{c_n z^n a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)} = 0 \ldots \text{(I)}$$

In de tweede plaats vinden wij

$$\int_0^\infty e^{-a} E_p(a/z)\, da = \frac{1}{2\pi i} \int_W \frac{dx}{x} f(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}}) \int_0^\infty e^{-a\left(\frac{1}{x}+1\right)} dx =$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_W \frac{dx}{x+1} f(x^{\frac{1}{p}} z e^{-\frac{\pi i}{p}}) .$$

Daar de eenige pool van de integraal binnen de lus W is het punt $x = -1 = e^{\pi i}$, kan men in de laatste integraal de lus samen trekken tot een kleinen cirkel om dat punt, en er komt

$$\int_0^\infty e^{-a} E_p(a/z)\, da = f(z) \ldots \ldots \text{(II)}$$

Deze vergelijking kan dienen om de waarde van $f(z)$ te berekenen voor eenig gegeven punt z binnen het gebied G_p, daarom moeten wij G_p beschouwen als het gebied van sommeerbaarheid, dat bij de functie $E_p(a/z)$ behoort.

Intusschen wees Borel nog een anderen weg aan om $f(z)$ te berekenen. Voor $p = 1$ en aannemende, dat z gelegen was in den veelhoek G_1, bewees hij, dat wij hebben:

$$\lim_{a=+\infty} e^{-a} \sum_0^\infty \frac{s_n a^n}{n!} = f(z),$$

waarin

$$s_n = \sum_{h=0}^{h=n} c_h z^h = \sum_{h=0}^{h=n} u_h .$$

De vraag is of de functie

$$\varphi_p(a/z) = \sum_0^\infty \frac{s_n a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)}$$

op eene dergelijke wijze kan worden gebruikt voor eenig punt z, gelegen in het gebied G_p. Dat dit inderdaad het geval is, bewijzen wij als volgt.

Men ziet gemakkelijk, dat wij kunnen schrijven:

$$\frac{d\varphi_p}{da} - \varphi_p = \sum_0^\infty \frac{(s_n - s_{n-p})\, a^{\frac{n}{p}-1}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}\right)},$$

zoo men slechts overeenkomt om te nemen $u_h = 0$ en $s_h = 0$, zoodra als $h < 0$.

Het verschil $s_n - s_{n-p}$ vervangende door

$$u_n + u_{n-1} + u_{n-2} + \ldots\ldots u_{n-p+1} = \sum_{k=0}^{k=p-1} u_{n-k},$$

hebben wij

$$\frac{d\varphi_p}{da} - \varphi_p = \sum_{k=0}^{k=p-1} \frac{1}{z^k} \frac{d}{da} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{u_{n-k}\, z^k\, a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)}$$

en

$$\int_0^\infty e^{-a}\left(\frac{d\varphi_p}{da} - \varphi_p\right) da = \Big[e^{-a}\,\varphi_p\,(a/z)\Big]_{a=0}^{a=\infty} =$$

$$= \sum_{k=0}^{k=p-1} \frac{1}{z^k}\left[e^{-a} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{u_{n-k}\, z^k\, a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)}\right]_{a=0}^{a=\infty} +$$

$$+ \sum_{k=0}^{k=p-1} \frac{1}{z^k} \int_0^\infty e^{-a} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{u_{n-k}\, z^k\, a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)}\, da.$$

Nu is het duidelijk, altijd onderstellende, dat z gelegen is binnen G_p, dat $E_p(a/z)$ ten opzichte van $f(z)$ dezelfde beteekenis heeft als

$$E_p^{(k)}(a/z) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{u_{n-k}\, z^k\, a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)}$$

ten opzichte van

$$z^k f(z) = \sum_{n=0}^{n=\infty} u_{n-k} z^k ,$$

daarom kunnen wij hier de vergelijkingen I en II toepassen en besluiten, dat

$$\lim_{a=+\infty} e^{-a} E_p^{(k)} (a/z) = 0 ,$$

$$\int_0^\infty e^{-a} E_p^{(k)} (a/z)\, da = z^k f(z) .$$

Aldus blijkt het, dat wij hebben

$$\left[e^{-a} \varphi_p (a/z) \right]_{a=0}^{a=\infty} = - u_0 + p f(z) ,$$

of

$$\lim_{a=+\infty} e^{-a} \sum_0^\infty \frac{s_n a^{\frac{n}{p}}}{\Gamma\left(\frac{n}{p}+1\right)} = p f(z) , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(III)}$$

eene vergelijking, geheel overeenkomende met de oorspronkelijke formule van Borel.

Er kunnen gevallen voorkomen, waarin de formules I, II en III, die wij in het voorgaande afleiden, eenig belang hebben. Want, indien men vraagt naar de waarde van $f(z)$ in eenig gegeven punt z, kan het gebeuren, dat dit punt buiten het gebied van sommeerbaarheid van G_1 van Borel is gelegen, en dat het mogelijk is door eene doelmatige keuze van het geheele getal p om een gebied G_p te vinden, dat het punt z bevat. In dat geval kan men Borel's vergelijkingen door de formules II en III vervangen, waarvan de toepassing bijna niet bezwaarlijker is dan die van de formules, geldende voor het gebied G_1.

Eindelijk kunnen wij nog opmerken, dat de vergelijkingen I en II blijven doorgaan, wanneer p is een willekeurig aangenomen positief getal. Voor rationeele niet-geheele waarden van p echter wordt het gebied van sommeerbaarheid G_p aanzienlijk beperkt en voor irrationeele waarden van p valt het gebied van G_p ten slotte met den convergentiecirkel samen, zoodat de sommatie-formule II nergens meer toe dient.

Eene opmerking van den Heer Lorentz wordt door den spreker beantwoord.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR., getiteld: *„De entropie der straling.”*

Men kan het entropieprincipe op verschillende wijze formuleeren. Strikt genomen volgt uit de beschouwing van het kringproces van CARNOT niets anders dan:

1°. Bij een omkeerbaar proces is $\int \frac{dQ}{T}$ een totale differentiaal.

2°. Gaat men van een toestand A tot een toestand B over op niet omkeerbare wijze dan is $\int \frac{dQ}{T}$ kleiner dan bij een omkeerbaar proces.

De tweede formuleering is: De entropie streeft naar een maximum d. w. z. de entropie neemt steeds toe; en zoo de andere voorwaarden, waaraan een systeem moet voldoen nog verschillende processen als mogelijk toelaten, zal steeds dàt plaats hebben, waarbij de entropietoename het grootst is. Daar wij hier iedere kleine verandering als „het proces” kunnen beschouwen, kan men ook zeggen, dat de fluctie der entropie steeds een maximum is.

Om van de eerste formuleering tot de tweede te komen moet men het begrip entropie noodwendig uitbreiden. Men moet daartoe n.l. ook stoffen, die niet in evenwicht zijn, entropie toekennen. Daar het echter onmogelijk is, dat een stof op omkeerbare wijze in een toestand komt, die geen evenwichtstoestand is, kan de definitie: „Entropie is $\int \frac{dQ}{T}$ voor een omkeerbaar proces”, hier niet toegepast worden. Er zijn inderdaad pogingen gedaan een beschouwing van entropie te vinden, die ook op stoffen, die niet in evenwichtstoestand verkeeren, van toepassing is.

Wil de tweede formuleering van het principe juist zijn, dan moet het oorspronkelijk begrip nog op andere wijze uitgebreid worden. Er moet n.l. een entropie der straling ingevoerd worden. Of door straling een afwijking van de tweede hoofdwet was te verkrijgen, is reeds meermalen het onderwerp van onderzoek geweest. BARTOLI [1]) bedacht een kringproces waarbij schijnbaar een afwijking voorkwam. BOLTZMANN [2]) bewees echter, dat deze tegenspraak kan opgeheven worden door den druk, dien lichtstralen uitoefenen op een lichaam, waardoor zij geabsorbeerd, of teruggekaatst worden, in aanmerking te nemen.

---

1) BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore, FIRENZE, LE MONNIER 1876.

2) Wied. Ann. XXII 1 Anno 1884. No. 5. Pag. 31.

Hierbij werd uitsluitend gelet op de vraag: Is er door middel van straling, een omkeerbaar proces te verkrijgen, waarbij door de stoffen hoeveelheden warmte worden afgestaan, die zich anders verhouden, dan de tweede hoofdwet eischt. WIEN heeft het eerst een „entropie der straling" ingevoerd[1]). Hij acht het als van zelf sprekend, dat straling, die in evenwicht kan zijn met uitstralende lichamen en die zelf ook energie bezit, ook entropie moet bezitten. Hij leidt zijne redeneeringen echter uitsluitend af uit de beschouwing van omkeerbare processen. Nu definieert hij als „temperatuur van straling" de temperatuur van een volkomen zwart lichaam, dat met deze straling in evenwicht is. Bij omkeerbare processen is echter de hoeveelheid warmte door de wanden afgestaan, dezelfde, als die, door den ether opgenomen. Daar verder bij definitie de temperaturen van wanden en straling gelijk zijn, komt het op hetzelfde neer of men de tweede hoofdwet toepast op den ether, zooals WIEN deed, of op de wanden, zooals BOLTZMANN deed: $\int \frac{d\ Q}{T}$ is voor beide identisch. De noodzakelijkheid van het begrip „entropie van straling" kan dus nooit uit omkeerbare processen worden afgeleid.

Voor phosphorescentie- en fluorescentieverschijnselen had E. WIEDEMANN al op de noodzakelijkheid van dat begrip gewezen. [2]).

Toch is het duidelijk, dat, zoo men het entropieprincipe in de tweede formuleering uitspreekt, ieder niet omkeerbaar stralingsverschijnsel met het entropieprincipe in strijd is, zoo men geen entropie aan straling toekent. Ieder lichaam dat in de ledige ruimte warmte uitstraalt, die niet gelijktijdig weer door een ander lichaam wordt opgenomen, zou dan entropie verliezen zonder dat elders een minstens even groote hoeveelheid entropie gewonnen wordt. Het entropie principe eischt dus, dat aan den ether, die aan de warmte-stralingsbeweging deelneemt, een minstens even groote hoeveelheid entropie wordt toegekend, als het uitstralende lichaam door uitstraling verloren heeft. Of het mogelijk is een dergelijke entropiefunctie voor straling te vinden kan, dunkt mij, niet betwijfeld worden. Deze uitbreiding van het entropieprincipe is minder gewaagd dan die waarbij uit de eerste formuleering de tweede wordt afgeleid. En toch zal wel niemand aan de juistheid van de tweede formuleering twijfelen, mits men in navolging van BOLTZMANN het entropieprincipe niet als een exacte wet, maar als een waarschijnlijkheidsbeginsel opvat.

---

[1]), Wied. Ann. 52,1. Anno 1894. No, 5. Pag. 132 sequ.

[2]). Wied. Ann. 38,3. Anno 1889. No. 11. Pag. 485.

WIEN leidt o.a. uit zijn beschouwingen af, de theoretische juistheid van de wet van STEPHAN en de relatieve intensiteit der verschillende golflengten in het licht door zwarte lichamen uitgezonden.

Een ander voordeel van zijn invoeren van het begrip „entropie van straling" is, dat wij nu de entropie een continu bestaan kunnen toeschrijven: als een lichaam entropie verliest door straling en een ander entropie wint, behoeven wij nu niet te zeggen, dat op de eene plaats minstens evenveel ontstaat, als op de andere verloren gaat, maar dat de entropie zich continu door de ruimte van de eene plaats naar de andere heeft bewogen. De vraag naar de localiseering der entropie is echter van niet zooveel gewicht, als die naar de localiseering der energie. De onveranderlijkheid van deze tweede grootheid toch geeft ons aanleiding om aan een identisch voortbestaan ervan te denken, zoodat wij een volkomen streng continu verplaatsen ervan, als natuurlijk aannemen. Bij de entropie is dit niet het geval en daar de entropie van een punt ook van den toestand der omgeving afhangt, zal de entropie van een molecuul gewijzigd kunnen worden door de omgeving te wijzigen, zonder dat daarbij van eene continue voortplanting sprake is.

Nemen wij toch de formule van BOLTZMANN aan:

$$H = \int F\, l(F)\, d\omega$$

dan is, daar $-H$ de entropie voorstelt, de bijdrage van elk molecuul $-l(F)$. Deze grootheid wordt voor alle moleculen van de groep F momentaan veranderd, zoodra er één of meer moleculen aan die groep worden toegevoegd, zonder dat hierbij van voortplanting sprake is. Opmerkelijk is hierbij, dat, als door botsing de entropie in een volume-element toeneemt, de winst aan entropie uitsluitend aan de moleculen moet toegeschreven worden, die gebotst hebben. In de grootheid $\int F\, l(F)\, d\omega$ toch veranderen zoowel F als $l(F)$. De verandering ervan is voor te stellen door

$$\int d\, F\, l(F)\, d\omega + \int F\, d\, l(F)\, d\omega.$$

De eerste term is de entropietoename der moleculen, die gebotst hebben, de tweede term, die van de andere moleculen. De tweede term blijkt echter 0 te zijn, want

$$\int F\, d\, l(F)\, d\omega = \int F \frac{1}{F}\, d\, F\, d\omega = \int d\, F\, d\omega.$$

Dit stelt voor: de verandering in het totale aantal moleculen. Dit aantal wordt echter door botsingen niet veranderd en de tweede term is 0 [1]). Beschouwt men echter de entropie van de volumen-elementjes in hun geheel en niet van de moleculen ieder afzonderlijk, dan kan men met behulp van de door WIEN ingevoerde entropie der straling zeggen: de entropie gaat nooit verloren, en zij plant zich continu door de ruimte voort.

Ik hoop hierbij in het vervolg nog aan te toonen:

Entropie ontstaat slechts, wanneer botsingen (of het analogon daarvan bij straling) plaats hebben, en de nieuw ontstane entropie is dan daar te vinden, waar de botsing heeft plaats gehad.

Ofschoon er misschien uit beschouwingen als die van WIEN nog veel te leeren zou zijn, heb ik er de voorkeur aan gegeven, te trachten een inzicht in het wezen der entropie der straling te verkrijgen door beschouwingen analoog aan die van BOLTZMANN voor de entropie van stoffen.

II.

Toen ik het vorige hoofdstuk reeds geschreven had, werd ik opmerkzaam gemaakt op de mij nog onbekende stukken van PLANCK getiteld: „Ueber irreversible Strahlungsvorgänge" in „Die Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1897, 1898 en 1899", en op diens debat met BOLTZMANN. Daaruit bleek mij dat verschillende opmerkingen door mij gemaakt reeds in de stukken van PLANCK voorkomen. Daar ik echter in vele opzichten met PLANCK van meening verschil, meen ik het volgende toch te moeten publiceeren, ofschoon ik tegenover het volledig uitgewerkte systeem van PLANCK nog slechts een aanvang van een systeem volgens mijn inzichten kan stellen. Om mijn gedachtengang duidelijk te maken heb ik het vorige hoofdstuk onveranderd gelaten. In de eerste plaats meen ik mij te moeten rechtvaardigen, waarom ik de wijze van behandeling van PLANCK niet meen te moeten volgen, maar ook voor stralingsbeweging mij nauwer aansluit bij de beschouwingen van BOLTZMANN over moleculaire warmtebeweging.

Hiertoe wil ik de opvattingen van het entropieprincipe van BOLTZMANN en van PLANCK scherp tegenover elkaar stellen of althans, wat mij voorkomt de opvatting van PLANCK te zijn, want hij spreekt zich hierover niet nadrukkelijk uit.

PLANCK's meening komt mij dan voor het volgende te zijn.

---

[1]) Zie BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie, 1ste Theil pag. 35.

Voorop wordt gesteld de juistheid van het entropieprincipe, d.w.z. de entropie kan slechts toenemen.

Nu zijn vele processen, die in de natuur voorkomen niet elementair, b.v. alle thermische verschijnselen kunnen slechts à fond behandeld worden door de strenge mechanische wetten op de afzonderlijke moleculen toe te passen. Om een exacte natuurwet te vinden zal het noodig zijn tot een elementair proces terug te gaan, dat door strenge mechanische wetten beheerscht wordt. Nu kan de entropie slechts in één zin veranderen, de grond daarvan moet dus gezocht worden in een elementair proces, dat slechts in één zin kan verloopen.

Hiermee is een geheel ander begrip omkeerbaarheid ingevoerd, dan dat oorspronkelijk uit het kringproces van CARNOT is afgeleid. De omkeerbaarheid van CARNOT wil, zoo men dieper op het mechanisme der warmtebeweging ingaat, zeggen, dat alle toestanden, door het systeem doorloopen, evenwichtstoestanden zijn. Die evenwichtstoestanden zijn nu weer niets anders dan een eigenaardig soort stationaire toestanden, en wel zulke, die kunnen bestaan, zonder dat daardoor noodzakelijk buiten het systeem eene voortdurende verandering plaats grijpt. Zoo is b.v. een gas tusschen twee platen, één door stoom op 100° gehouden, de andere door smeltend ijs op 0, in een volkomen stationairen toestand, die echter geen evenwichtstoestand is, daar er op de eene plaat voortdurend stoom moet condenseeren, bij de andere ijs smelten.

Dat dit begrip weinig met het begrip onomkeerbaarheid van PLANCK heeft te maken, is gemakkelijk in te zien. Vele processen zijn volgens CARNOT onomkeerbaar, volgens PLANCK omkeerbaar, b.v. thermische processen, die door de beweging der moleculen tot stand komen. De omkeerbaarheid volgens zijn definitie wordt door PLANCK bij deze processen toegegeven. Daar door deze processen echter de entropie wordt vermeerderd, komt het mij voor, dat PLANCK niet naar een proces had moeten zoeken, dat volgens *zijne* definitie onomkeerbaar was, maar naar een verklaring, waarom processen, die *volgens* CARNOT onomkeerbaar zijn, slechts entropie toename ten gevolge hebben Deze opmerking van mij zou slechts dan onjuist zijn, als men alle thermische processen niet door moleculaire bewegingen en botsingen, maar òf door straling òf door een nog geheel onbekend streng elementair onomkeerbaar proces wilde verklaren.

Nu willen wij de vraag beschouwen of er inderdaad een elementair streng onomkeerbaar proces bestaat.

BOLTZMANN antwoordt hierop beslist neen.

Zoowel in de gewone mechanica (mits men warmte en andere

inwendige bewegingen inderdaad als levende kracht invoert) als in alle etherverschijnselen komt geen proces voor, dat niet in tegengestelden zin zou kunnen verloopen. Voldoet een bewegingswijze aan de vergelijkingen van LAGRANGE en aan die van MAXWELL, dan voldoet steeds ook de bewegingswijze, die uit de eerste ontstaat door alle snelheden en alle magnetische krachten om te keeren.

Deze opmerking is, dunkt mij, geheel afdoende. Toch is de beschouwing van alle processen niet gelijk gerechtigd. Zoo kan men b.v. de beweging van een HERTZ'sche vibrator, die door het uitzenden van straling gedempt wordt, omgekeerd denken, zoodat van uit de oneindige ruimte een golf komt, die overal in het oneindige dezelfde phase heeft en juist in hetzelfde punt convergeert.

Toch is men niet gerechtigd aan te nemen, dat in de natuur deze tweede bewegingswijze voorkomt. Hierop is nu PLANCK's redeneering gebaseerd. Hij meent zijn volkomen onomkeerbaar proces gevonden te hebben in straling, die op een resonator valt. Dit proces maakt hij inderdaad onomkeerbaar, door een zeker aantal bewegingswijzen, als niet voorkomende, uit te sluiten. Feitelijk nadert PLANCK dus meer dan hij zelf wel denkt tot BOLTZMANN. Deze toch noemt een groot aantal bewegingswijzen wel mogelijk, maar zeer onwaarschijnlijk en neemt terecht aan, dat zulke bewegingswijzen zoowel bij moleculaire bewegingsverschijnselen, als bij stralingsverschijnselen kunnen voorkomen.

De redeneering van BOLTZMANN komt mij voor in hoofdzaak de volgende te zijn. Voorop wordt gesteld de omkeerbaarheid van alle processen, zoowel mechanische als electrische en magnetische. Hieruit volgt, dat een proces, waarbij de entropie toeneemt ook in tegengestelden zin zou kunnen verloopen, zoodat de entropie afnam. Schijnbaar is dit in strijd met de waarneming, die ons leert, dat slechts die processen voorkomen, waarbij de entropie toeneemt. Om die schijnbare tegenstrijdigheid op te heffen, redeneert BOLTZMANN nu als volgt:

Wanneer wij van een toestel met n graden van vrijheid de initiaaltoestanden d. w. z. de n algemeene coördinaten en hunne fluctics op een gegeven oogenblik volkomen kennen, en wij kennen de wetten van alle krachten, die op het systeem werken, dan kunnen wij den toestand op ieder oogenblik berekenen. Kennen wij echter op een gegeven oogenblik slechts $n - 1$ coördinaten en hunne fluctics dan kunnen wij in het algemeen voor een later oogenblik niets berekenen. Het gebrek aan kennis van één der $2\,n$ noodige gegevens, maakt dus niet alleen die eene coördinaat voor het vervolg onzeker, maar alle coördinaten worden daardoor voor het vervolg

nog onbepaald. Beschouwen wij nu een gas als een toestel met vele graden van vrijheid, dan zou de toestand slechts volkomen bepaald zijn, als wij op een gegeven oogenblik van elk molecuul afzonderlijk de coördinaten en hunne flucties volkomen kenden. Daar men die echter nooit kent, kan men ook niet zeggen hoe de toestand op een volgend oogenblik zal zijn. Volkomen algemeene wetten over warmte beweging zijn dus niet op te stellen.

Door de coördinaten der afzonderlijke moleculen te laten varieeren kan men echter een groot aantal systemen verkrijgen, die alle voldoen aan die condities, die noodig zijn om het systeem in questie een gas of een vaste stof van bepaalde temperatuur en onder bepaalden druk te noemen en die slechts verschillen in de coördinaten der afzonderlijke moleculen. Het aantal dezer systemen is oneindig groot. Wat BOLTZMANN nu heeft aangetoond, is, dat voor de groote meerderheid van die systemen, de toestand na een gegeven tijd natuurlijk weer niet volkomen bepaald is, maar toch weer aan zekere voorwaarden voldoet, dat n. l. de gemiddelde dichtheid en de gemiddelde levende kracht in ieder volumenelementje zoodanig zal zijn, dat wij weer van een vast lichaam of gas van bepaalde temperatuur en bepaalden druk spreken. Dit wordt natuurlijk niet bewezen voor de groote meerderheid van alle *in de natuur voorkomende* systemen, maar van alle *denkbare* systemen, die aan ons begrip „stof van bepaalde temperatuur en onder bepaalden druk" voldoen. Onderstelt men nu dat al die verschillende systemen even waarschijnlijk zullen voorkomen, dan kan men zeggen, dat het hoogst onwaarschijnlijk is, dat men een verschijnsel ontmoet, waarbij de entropie een meetbaar bedrag toeneemt. De onderstelling, dat die verschillende systemen even waarschijnlijk zijn is niets nieuws van BOLTZMANN. Ieder, die over kinetische gastheorie had geschreven, had al noodig gehad, die, hoewel onder eenigszins andere formuleering, te maken om het gemiddelde aantal botsingen en dergelijke grootheden af te leiden. Het feit, dat de waarneming leert, dat de entropie steeds toeneemt, wettigt de aanname van die onderstelling als overeenkomende met de werkelijkheid.

Daar ik overtuigd was van de juistheid van deze beschouwingen van BOLTZMANN, wilde ik op overeenkomstige wijze de entropie der straling behandelen. Het H theoreem van BOLTZMANN hangt ten nauwste samen met de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling. Daarom meende ik als eersten stap het analogon daarvan te moeten zoeken voor de verdeeling der electrische krachten in een ruimte, waarin zich een groot aantal, radieerende moleculen bevinden. Die verdeeling zal ik in het volgende hoofdstuk behandelen.

Vooraf eenige opmerkingen over een naar het mij voorkomt essentieel gevolg van de beschouwingen van BOLTZMANN, n. l. dat de entropie slechts tengevolge van botsingen toeneemt.

Om dit aan te toonen beschouwen wij het volgend proces:

Van een hoeveelheid gas worden op het tijdstip t plotseling de wanden verwijderd, zoodat het zich in een oneindige ledige ruimte verspreidt. Van de moleculaire aantrekking wordt afgezien. Zoo wij het gas ijl denken en het volume, waarin het besloten was, niet te groot, dan zullen vele moleculen wegvliegen zonder meer te botsen. Om BOLTZMANN's H theoreem te mogen toepassen moeten wij nog een groot aantal moleculen hebben. Met dezen eisch is misschien de aanname, dat na het tijdstip t geen enkel molecuul meer botst, in strijd. Toch kunnen wij eens nagaan wat het gevolg zou zijn van de onderstelling, dat alle moleculen voortvlogen met de snelheid, die zij op het oogenblik t hadden, zonder die door botsingen meer te wijzigen. Gemakkelijk is aan te toonen, dat de entropie dan niet zou veranderen.

Denken wij aanvankelijk het gas besloten in een kleinen kubus met O als middelpunt, terwijl de assen evenwijdig aan de ribben genomen zijn. Dan is

$$H = \iiiiiint F\, l(F)\, dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

waarin ξ η en ζ de snelheden der moleculen voorstellen. De eerste drie integralen voor x y en z moeten tusschen de grenzen $-\frac{1}{2}a$ en $+\frac{1}{2}a$ genomen worden, als a de ribbe van den kubus is en de tweede drie voor ξ η en ζ tusschen $-\infty$ en $+\infty$. Was het volume van het kubusje nu 0, dan zou na één seconde de snelheid der moleculen, die in een punt $P(x'\,y'\,z')$ op een afstand r van O waren gekomen ook r zijn en hun dichtheid $a^3\,F(x'\,y'\,z')$.

Door die dichtheid als de ware aan te nemen zal men slechts een geringe fout maken. Voor de snelheid moet men echter in aanmerking nemen, dat de snelheid van moleculen, die van verschillende punten van het kubusje na 1 seconde in P komen, verschillend is

De kans dat de snelheidscomponenten van een molecuul aangekomen in het punt P, liggen tusschen de grenzen

$$x' + x = \xi' \text{ en } x' + x + dx = \xi' + d\xi'$$

$$y' + y = \eta' \text{ en } y' + y + dy = \eta' + d\eta'$$

$$z' + z = \zeta' \text{ en } z' + z + dz = \zeta' + d\zeta'$$

waarin x, y en z de coördinaten voorstellen van het punt van het kubusje waarvan het molecuul afkomstig is, is:

$$\frac{dx\,dy\,dz}{a^3} = \frac{d\xi'\,d\eta'\,d\zeta}{a^3}$$

zoo vinden wij voor H na één seconde:

$$H' = \iiiint\!\!\iint a^3 F' \frac{1}{a^3}\, l\left(a^3 F' \frac{1}{a^3}\right) dx'\,dy'\,dz'\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'$$

$$= \iiiint\!\!\iint F'\, l\,(F')\, dx'\,dy'\,dz'\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'$$

Deze F' verkrijgen wij, zooals wij gezien hebben, door in F voor de snelheid r te substitueeren als r de afstand van een willekeurig punt tot den oorsprong voorstelt.

De integralen naar x, y en z moeten hier tusschen $-\infty$ en $+\infty$, die naar ξ, η en ζ tusschen $-\frac{1}{2}a$ en $+\frac{1}{2}a$ genomen worden. H' is dus gelijk H, alleen is bij het integreeren de rol van de coördinaten en van de snelheden omgewisseld. Daar de seconde als tijdseenheid willekeurig is, zal H ook constant blijven na een willekeurigen tijd. H verandert slechts als de wegvliegende moleculen zich niet naar het oneindig kunnen begeven, maar tegen een nieuwen wand botsen en in het nieuwe volume een stationairen bewegingstoestand gaan aannemen.

Het groote belang, dat ik aan de botsingen meende te moeten toeschrijven, deed mij naar het analogon daarvan bij de straling zoeken. Daartoe heb ik een onderstelling moeten maken over den aard van stralende moleculen. Ik heb mij namelijk deze gedacht te zijn HERTZ'sche vibratoren alle van dezelfde periode. De uitgezonden straling heeft dan ook vooral dezelfde periode met een amplitude, die van punt tot punt en ook met den tijd veranderlijk is. Als botsing van bepaalde soort beschouw ik dan het werken van een wisselende electrische kracht van bepaalde richting, intensiteit en phase op een molecuul, dat in een vibreerende beweging is, waarvan eveneens de richting, de amplitude en de phase bepaald zijn. Volgens deze voorstelling verkeert ieder molecuul dus steeds in botsing.

Deze beschouwingswijze komt overeen met een opmerking van PLANCK, die meer algemeen zegt [1]:

---

[1]) Berliner Sitzungsberichte XXV 18 Mai 1899 pag. 467.

„Durch die Strahlungsvorgänge im freien Felde kann also keine Entropieänderung des Systems hervor gerufen werden. Dagegen bewirkt jeder Resonator im allgemeinen eine Entropieänderung der ihm treffenden Strahlenbündel."

III.

Wet der verdeeling der electrische krachten.

Omtrent den aard van radieerende moleculen staan hoofdzakelijk twee voorstellingen tegenover elkander. De eerste is, dat een lichtbron een periodieke beweging heeft, die tot min of meer regelmatige vibraties in den ether aanleiding geeft. De tweede voorstelling is, dat de moleculen geheel onregelmatige etherverstoringen zullen teweeg brengen, die slechts door de toestellen met behulp waarvan wij waarnemen een schijn van periodiciteit verkrijgen. Misschien zijn deze onderstellingen beide gedeeltelijk waar, en zal bij sommige lichtbronnen de regelmatige, bij andere de onregelmatige bewegingswijzen meer op den voorgrond treden. Daar mijne beschouwingen het eenvoudigst zullen worden voor een gas, en men daarvoor het meest geneigd is aan vibraties in de moleculen te denken, heb ik de eerste voorstellingswijze gekozen; en dat wel in zeer vereenvoudigde veronderstellingen in de hoop, dat deze zich laten uitbreiden voor de processen, zooals die werkelijk in de natuur voorkomen. Ik denk mij namelijk in de ruimte verspreid een groot aantal moleculen, die ik denk te vibreeren, alle met volkomen dezelfde periode. Hierbij zie ik van de verandering der periode door het DOPPLER-effekt af. Ik denk, dat voor die moleculen trillingen in de richting der x, y en z-as gemiddeld even sterk vertegenwoordigd zijn, terwijl ook alle phasen even waarschijnlijk zijn.

Deze onderstellingen zijn voldoende om iets over de verdeeling der krachten te vinden, zonder dat wij er ons over uitlaten of alle moleculen dezelfde amplitudo hebben of niet; en zoo niet, hoe dan de verdeeling der amplitudines zal zijn.

Beschouwen wij nu een volumenelementje $d\tau$ dan zal de werking daarvan op eenigen afstand alleen bepaald worden door zijn electrisch moment en de wijze, waarop dat verandert, en niet door de wijze, waarop dat moment over het elementje is verdeeld.

Hadden de momenten der moleculen nu de waarschijnlijkste verdeeling d. w. z. waren alle richtingen en phasen volkomen even sterk vertegenwoordigd, dan was voortdurend het moment 0 en had er geen radiatie plaats. De waarschijnlijkste verdeeling is echter

zelf zeer onwaarschijnlijk en in het algemeen zal er eene afwijking bestaan. Die afwijking nu is de oorzaak der radiatie. Nemen wij aan, dat er n moleculen in de volumeneenheid bevat zijn. Stellen wij de componenten der vibratie daarvan voor door:

$$a_x = a_{x1} \cos. \frac{2\pi t}{T} + a_{x2} \sin. \frac{2\pi t}{T}$$

$$a_y = a_{y1} \cos. \frac{2\pi t}{T} + a_{y2} \sin. \frac{2\pi t}{T}$$

$$a_z = a_{z1} \cos. \frac{2\pi t}{T} + a_{z2} \sin. \frac{2\pi t}{T}$$

en noemen wij het aantal moleculen per volumeneenheid, waarvan de amplitudines begrepen zijn tusschen de grenzen:

a_{x1}, a_{x2}, a_{y1}, a_{y2}, a_{z1} en a_{z2} en

$a_{x1} + da_{x1}$, a_{x2}, da_{x2}, $a_{y1} + da_{y1}$, $a_{y2} + da_{y2}$, $a_{z1} + da_{z1}$ en $a_{z2} + da_{z2}$,

$F(a_{x1}\, a_{x2}\, a_{y1}\, a_{y2}\, a_{z1}\, a_{z2})\, da_{x1}\, da_{x2}\, da_{y1}\, da_{y2}\, da_{z1}\, da_{z2}$ of $Fd\omega$.

De groep, waarvan de amplitudines dezelfde waarden, maar alle het tegengestelde teeken hebben, zal ongeveer even talrijk zijn. Die twee groepen bevatten samen dus $\pm\, 2Fd\omega$ moleculen. Heerschte er nu de waarschijnlijkste verdeeling, dan zouden die groepen volkomen even talrijk zijn en samen een moment 0 opleveren.

Hebben wij een gebeurtenis, die in twee richtingen kan uitvallen, terwijl de kans op de eene richting is p en die op de andere is q (waarin $p + q = 1$) en komt die gebeurtenis een zeer groot aantal (n) malen voor; dan leert de kansrekening dat de kans, dat van die n gebeurtenissen het aantal, dat in den eenen zin uitvalt ligt tusschen $np + \nu$ en $np + \nu + d\nu$ wordt voorgesteld door

$$\frac{1}{C\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\nu^2}{C^2}}\, d\nu.$$

Hierin is C gelijk aan $\sqrt{2npq}$ en wordt modulus genoemd.

Passen wij dit toe op de $2Fd\omega\, d\tau$ moleculen dan is $p = q = \frac{1}{2}$. De kans, dat de afwijking, die de eene groep van de waarschijnlijkste waarde vertoont, ligt tusschen ν en $\nu + d\nu$, is dan

$$\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\nu^2}{\beta^2}}\, d\nu$$

waarin $\beta = \sqrt{F\, d\omega\, d\tau}$.

Heeft van de $2\,Fd\omega$ mol. de eene groep een afwijking van $+\,\nu$, zoodat hij $Fd\omega + \nu$ bedraagt, dan heeft de andere een afwijking $-\,\nu$ en bedraagt dus $Fd\omega - \nu$. Het verschil van de beide groepen

is dan 2ν en de bijdrage die zij tot het moment van het volumenelementje leveren is $[2\nu a_{x1}]$.

Stellen wij nu

$$[2\nu a_{x1} = m_{x1}]$$

waarin de vierkante haakjes aanduiden, dat tevens een overeenkomstige uitdrukking voor de y en de z-component, en voor de coëfficiënten van $\sin\frac{2\pi t}{T}$ bedoeld wordt. Dan is de kans dat de twee beschouwde groepen tot het moment van het volumenelement een bijdrage leveren, waarvan de amplitudines liggen tusschen

$$[m_{x1}] \text{ en } [m_{x1} + dm_{x1}]$$

voor te stellen door:

$$\frac{1}{\gamma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{m_{x1}^2}{\gamma^2}} dm_{x1}$$

waarin

$$\gamma = 2\, a_{x1}\, \beta.$$

Nu gaan wij zoeken de kans, dat het totale moment M van het volumenelement d. w. z. de som van de bijdragen der afzonderlijk beschouwde molecuulgroepen, amplitudines heeft, die liggen tusschen

$$[M_{x1}] \text{ en } [M_{x1} + dM_{x1}].$$

Volgens de kansrekening wordt voor zoo'n som de kans weder voorgesteld door een functie van denzelfden vorm als de afzonderlijke termen, terwijl de modulus de wortel uit de som der quadraten is. Dus

$$\delta = \sqrt{\tfrac{1}{2}\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int 4a_{x1}^2\, F d\omega\, d\tau.}$$

Wanneer wij de integralen tusschen de grenzen $-\infty$ en $+\infty$ nemen, moet de factor $\frac{1}{2}$ hierbij, omdat wij slechts de helft van alle groepen moeten nemen; nemen wij één groep met bepaalde amplitudines dan is die met gelijke doch tegengestelde amplitudines reeds vanzelf in rekening gebracht.

Voor de andere grootheden M_{x2}, M_{y1}, M_{y2}, M_{z1} en M_{z2} geldt natuurlijk dezelfde formule. Nu moeten wij nog bewijzen, dat de kansen voor deze grootheden onafhankelijk van elkaar zijn. Hiertoe zetten wij uit een punt 0 vectoren uit, die tot componenten de grootheden

M_{x1}, M_{y1} en M_{z1} hebben. Langs de assen is dan de dichtheid der eindpunten dezer vectoren dezelfde als bij de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling. Ging nu met een groote M_{x1} ook waarschijnlijk een groote M_{y1} gepaard, dan zou de verdeeling in de ruimte verder niet die van MAXWELL zijn. De keuze der assen is echter volkomen willekeurig, en de verdeeling langs iedere lijn door 0 moet dus dezelfde zijn als langs de x-as. Hieruit volgt, dat de verdeeling inderdaad dezelfde is, als die MAXWELL voor de snelheden vond d.w.z. dat de kansen der grootheden M_{x1}, M_{y1} en M_{z1} onafhankelijk van elkaar zijn. Op overeenkomstige wijze is dit aan te toonen voor M_{x1} en M_{x2}, M_{y1} en M_{y2}, M_{z1} en M_{z2}.

Stellen wij het gemiddelde der quadraten van alle grootheden a_{x1} voor door $\overline{a_{x1}^2}$ dan is :

$$\delta = \sqrt{2n}.\sqrt{\overline{a_{x1}^2}}$$

en

$$\overline{M_{x1}^2} = n\,\overline{a_{x1}^2}$$

De electrische en de magnetische krachten van de ethervibraties, door het elementje uitgezonden, zijn evenredig met M_{x1}. Die uitgezonden energie is dus evenredig met $\overline{M_{x1}^2}$. Die energie blijkt gemiddeld dus de som te zijn van de energiehoeveelheden, die ieder molecuul zou uitzenden, als het alleen in de ruimte was.

Gaan wij nu na hoe de verdeeling der electrische en magnetische krachten zal zijn, waarvan wij de componenten voorstellen door

$$f = f_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}$$

$$g = g_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + g_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}$$

$$h = h_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + h_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}$$

$$L = L_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + L_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}$$

$$M = M_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + M_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}$$

$$N = N_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + N_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}$$

Daartoe passen wij de volgende formule toe [1])

$$f = -V^2 \left\{ \frac{\partial^2 \chi_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \chi_z}{\partial x \partial z} \right\} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2}$$

en

$$L = 4 \pi V^2 \left\{ \frac{\partial^2 \chi_y}{\partial z\, \partial t} - \frac{\partial^2 \chi_z}{\partial y\, \partial t} \right\}$$

terwijl:

$$\chi_x = -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{M_x}{r}\, d\tau,\quad \chi_y = -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{M_y}{r}\, d\tau,\quad \chi_z = -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{M_z}{r} d\tau$$

waarin M voorstelt het moment van een ruimte-element op het oogenblik $t - \frac{r}{V}$ zoodat:

$$\chi_x = -\frac{1}{4\pi V}\int \frac{1}{r}\left\{ M_{x1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} d\tau$$

en $$f = \frac{1}{4\pi}\int \Big[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{1}{r}\left\{ M_{x1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} +$$

$$+ \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\frac{1}{r}\left\{ M_{y1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{y2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} +$$

$$+ \frac{\partial^2}{\partial x \partial z}\frac{1}{r}\left\{ M_{z1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} -$$

$$- \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{1}{r}\left\{ M_{x1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2} \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} \Big] d\tau$$

Hierbij is de invloed der absorptie verwaarloosd. Bij een volledige theorie zou die moeten berekend worden door na te gaan welken invloed de trilling van elk molecuul door de straling van elk ander molecuul ondervindt. Daarbij is het noodzakelijk den invloed der demping, die de vibreerende moleculen ondervinden en den geheel onbekenden invloed der botsingen, in aanmerking te nemen. Hier wil ik mij er toe bepalen aan te nemen, dat de verstoringen, als zij zich over de lengteëenheid hebben voortgeplant, tot $\epsilon^{-\mu}$ van

---

[1]) LORENTZ Arch. Neerl. XXV 5. 1892 pag. 429.

hun oorspronkelijk bedrag zijn teruggebracht. Dan moet in de uitdrukking voor f iedere term onder het integraalteeken met $e^{-\mu r}$ vermenigvuldigd worden.

Voor punten, waarvoor r groot is vergeleken bij de golflengte, mag men voor f schrijven bij benadering:

$$f = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{2\pi}{TV}\right)^2 \int \frac{e^{-\mu r}}{r} \Big[\Big\{ M_{x1} cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2}\ sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\} \frac{x^2}{r^2} +$$

$$+ \Big\{ M_{y1}\ cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{y2}\ sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\} \frac{xy}{r^2} +$$

$$+ \Big\{ M_{z1}\ cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2}\ sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\} \frac{xz}{r^2} +$$

$$+ \Big\{ M_{x1}\ cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2}\ sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\} \Big] d\tau.$$

Dus wordt dan de modulus voor de kans, dat $[f_1]$ ligt tusschen de grenzen $[f_1]$ en $[f_1 + df_1]$

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{2\pi}{TV}\right)^2 \delta \sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2} \Big\{ \left(\frac{y^2 + z^2}{r^2}\right) + \left(\frac{xy}{r^2}\right)^2 + \left(\frac{xz}{r^2}\right)^2 \Big\} d\tau} =$$

$$= \frac{\pi}{\lambda^2}\, \delta \sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2} \frac{y^2 + z^2}{r^2} d\tau}.$$

Evenzoo vindt men voor L:

$$L = -\int e^{-\mu r} \Big[\frac{\partial^2}{\partial y\, \partial t} \frac{1}{r} \Big\{ M_{z1}\ cos\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2}\ sin\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\}$$

$$- \frac{\partial^2}{\partial z\, \partial t} \frac{1}{r} \Big\{ M_{y1}\ cos\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{y2}\ sin\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\} \Big]\ d\tau$$

of bij benadering:

$$L = -\frac{2\pi}{T} \frac{2\pi}{TV} \int \frac{e^{-\mu r}}{r} \Big[\frac{y}{r} \Big\{ M_{z1}\ cos\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2}\ sin\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\}$$

$$- \frac{z}{r} \Big\{ M_{y1}\ cos\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{y2}\ sin\ \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \Big\} \Big]\ d\tau$$

en voor de modulus der bijbehoorende kans

$$\eta = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \frac{1}{V} \delta \sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2} d\tau}.$$

De redeneering, volgens welke deze formules zijn afgeleid, is alleen dan juist als wij volumenelementjes kunnen kiezen, die vele moleculen bevatten en toch klein tegenover een golflengte en tegenover r zijn. Zij geldt dus niet voor de onmiddellijke omgeving van een punt. Toch gelden de niet benaderde formules voor $[f_1]$ en $[L_1]$ ook nog voor de onmiddellijke nabijheid, zoo wij het volume der moleculen verwaarloozen. Denken wij ons een elementje $dx\, dy\, dz$ of $d\tau$ op afstand r van het punt P dan is de kans, dat zich daarin een molecuul bevindt $n\, d\tau$. De kans, dat er een molecuul met a_{x1} tusschen a_{x1} en $a_{x1} + da_{x1}$ in ligt, is $F_1\,(a_{x1})\, da_{x1}\, n\, d\tau$.

Denken wij nu een gebied $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z$ dat veel (p) elementjes $d\tau$ bevat en toch nog klein tegenover de golflengte en r is, dan is de kans, dat dat gebied een moment $[M_{x1}]$ heeft, de som der kansen van de afzonderlijke wijzen, waarop dat moment tot stand kan komen. De kans, dat het volumenelementje $d\tau$ geen molecuul bevat, is de kans dat alle n moleculen van de volumeneenheid buiten het elementje liggen. Voor één molecuul is die kans $1 - d\tau$ dus voor de n moleculen $(1-d\tau)^n$. Nu kan het moment M_{x1} tot stand komen doordat in q der elementjes $d\tau$ geen molecuul bevat is, in $p - q - 1$ wel een molecuul telkens met een willekeurige amplitude a_{x1} terwijl in het laatste elementje een molecuul is met ${}_p a_{x1} = M_{x1} - \Sigma\, a_{x1}$. De kans op deze wijze van tot stand komen is:

$$(1-d\tau)^{nq}\, (n d\tau)^{p-q}\, F_1\,({}_1a_{x1})\, F_1\,({}_2a_{x1}) \ldots F_1\,({}_{p-q-}a_{x1})\, F_1\,(M_{1x1} - \Sigma\, a_{x1})$$

$$d\,({}_1a_{x1})\, d\,({}_2a_{x1}) \ldots d\,({}_{p-q-}a_{x1})\, d\, M_{x1}.$$

De totale kans op een amplitudo tusschen M_{x1} en $M_{x1} + dM_{x1}$ vinden wij door eerst deze grootheid naar ${}_1a_{x1}$, ${}_2a_{x1} \cdots {}_{p-q-1}a_{x1}$ tusschen de grenzen $-\infty$ en $+\infty$ te integreeren, en de uitkomsten voor alle waarden van q te sommeeren.

Daar wij dit moeten doen voor het limietgeval waarin $p = \infty$ wordt, verricht men deze sommatie door vermenigvuldiging met dq en vervolgens integratie naar q tusschen 0 en ∞. Deze formules zijn altijd geldig, onafhankelijk van de grootte van $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z$ en daar wij voor een gebied met veel moleculen daarvoor gevorden hebben

$$\frac{1}{\delta\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{M_{x1}^2}{\delta^2}} \text{ waarin } \delta = \sqrt{\tfrac{1}{2}\, n\, \Delta x.\, \Delta y.\, \Delta z.}$$

zal deze formule ook nog gelden als $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z$ zoo klein is, dat de kans, dat het een molecuul bevat, gering is.

Hierbij is aangenomen, dat het feit, dat op zeker punt P een bepaald moment $[M_{x1}]$ heerscht, niet van invloed is op de kans voor het moment der onmiddellijk omliggende punten. Dit zou slechts dan waar zijn, als de moleculen zelf geen uitgebreidheid hadden. Ligt het punt P echter in een molecuul, dat uitgebreidheid bezit, dan zullen de omliggende punten ook momenten bezitten gelijk gericht en met dezelfde phase als P. Zoo deze omstandigheid echter een afwijking van de opgestelde waarschijnlijkheidswet geeft, zal deze bij gassen waarschijnlijk zeer gering zijn.

Onze uitkomst geeft dus aan, dat in de volumeneenheid het gezamenlijk gebied waar binnen f_1 ligt tusschen de grenzen f_1 en $f_1 + df_1$ is

$$\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} \; - \frac{f_1^2}{\varepsilon^2}\, df_1$$

en dat de kansen voor f_1, f_2 g_1, g_2, h_1, h_2, onafhankelijk van elkaar zijn.

Hierdoor is de toestand echter nog niet volkomen bepaald: het is nog onbepaald gebleven, hoe dat gezamenlijk gebied over de volumen eenheid verbreid is; of het waarschijnlijk uit betrekkelijk weinig niet zoo erg kleine gebieden bestaat of uit zeer vele zeer kleine gebiedjes. Om hier iets over te vinden, zou men de waarschijnlijke waarde van $\left[\frac{\partial f_1}{\partial x}\right]$ moeten nagaan. Eveneens zou men nog kunnen nagaan de waarschijnlijke waarde van $\left[\frac{\partial f_1}{\partial t}\right]$. Terwijl $\left[\frac{\partial f_1}{\partial x}\right]$ geheel uit de tot nu toe aangenomen onderstellingen kan worden afgeleid, zou men om $\left[\frac{\partial f_1}{\partial t}\right]$ te leeren kennen, moeten weten de kans op verandering van $[a_{x1}]$ waartoe nieuwe onderstellingen noodig zouden zijn. De beteekenis dezer grootheden zal uit het volgende hoofdstuk blijken.

Aanvankelijk had ik gedacht, dat de naam „entropie van den ether" boven „entropie der straling" zou zijn te verkiezen. Ik ben echter de door WIEN ingevoerde benaming „entropie der straling" gaan verkiezen. Stof bezit bij het absolute nulpunt een entropie — ∞. Nu geeft zoowel de formule van WIEN als die van PLANCK voor

de ruimte zonder straling 0 als de hoeveelheid entropie; en deze uitkomst lijkt mij juist. Om nu de analogie tusschen de beide entropiesoorten vol te houden, komt het mij het beste voor niet den ether maar de straling entropie toe te schrijven. Een ruimte, waar geen straling plaats heeft, kan dan ook geen stralingsentropie bevatten.

Spreekt men van entropie van den ether, dan zou die waarschijnlijk een dergelijken vorm moeten hebben:

$$\int F\,([f_1])\; l\,F\;[df_1].$$

Waarschijnlijk zal de entropie echter door een formule van de volgende gedaante worden voorgesteld:

$$\int \varphi\,([f_1])\; F([f_1])\; l\,(\varphi F).\,[df_1]$$

waarin φ de rol vervult van dichtheid d. w. z. dezelfde rol die n vervult in de formule van Boltzmann:

$$H = \int F\,l\,(F)\,d\omega \quad \text{waarin:} \quad F = \frac{n}{\alpha\sqrt{\pi}}\; e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

Misschien is die φ niets anders dan de energie per volumeneenheid, welke grootheid wij 't meest geneigd zouden zijn „dichtheid der straling" te noemen.

Voor de verdeeling der magnetische krachten zal de entropie uit nog een tweeden, op overeenkomstige wijze gevormden term bestaan. Misschien echter zal men de entropie niet uit de electrische en magnetische krachten afzonderlijk, maar uit de Poynting'sche vectoren moeten vinden.

Het analogon van stof bij het absolute 0-punt vinden wij dus niet in een ruimte zonder straling, maar in een absoluut geordende beweging, b. v. in een vlakke golf van monochromatisch licht met overal dezelfde amplitudo. Stellen wij die voor door

$$f = f_0 \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{y}{V}\right)$$

$$g = 0, \qquad\qquad h = 0.$$

Wij moeten hierbij in aanmerking nemen, dat nu f_1 en f_2 niet van elkaar onafhankelijk zijn, zoodat wij de entropie voor die twee termen niet eenvoudig kunnen optellen. Waarschijnlijk moeten we hier de amplitude overal met

$$f_0 \cos. \frac{2\pi y}{\lambda} \text{ en } f_0 \sin. \frac{2\pi y}{\lambda}$$

verminderen en voor F nemen de kans dat de overblijvende amplitudo tusschen zekere grenzen ligt, d. w. z.

$$F = \frac{1}{c\sqrt{\pi}} e^{-\frac{f_1'^2}{c^2}} \text{ waarin } c = 0 \text{ en } f'_1 = f_1 - f_0 \cos. \frac{2\pi y}{\lambda} .$$

Dit komt overeen met de wijze, waarop wij voor een gas van 0^0, dat in zijn geheel beweegt, bewijzen, dat de grootheid H van BOLTZMANN ∞ wordt.

Stellen wij nu voor φ de gemiddelde energie, dan vinden wij:

$$H = \int_{-\infty}^{+\infty} \tfrac{1}{2} f_1^2 \frac{1}{c\sqrt{\pi}} e^{-\frac{f_1'^2}{c^2}} \left\{ - lc - \tfrac{1}{2} l\pi - \frac{f_1'^2}{c^2} \right\} df_1' = \infty$$

Dus de entropie is $- \infty$.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene aanvulling aan van de mededeeling in de vergadering van 25 November 1899: *„Over eenige bijzondere gevallen van de differentiaalvergelijking van* MONGE."

In de mededeeling van de vorige vergadering werd sub I vermeld dat de vergelijking $r - \lambda s = 0$ twee intermediaire integralen bezit indien λ den vorm heeft

$$\lambda = \frac{\psi(p)}{q - \varphi(yp)}$$

en werden de bijbehoorende intermediaire integralen opgegeven. Uit een nader onderzoek is echter gebleken dat deze uitkomst slechts een bijzonder geval is. In het meest algemeene geval bezit $\mu = \frac{1}{\lambda}$ den vorm

$$\mu = qx \frac{\partial U}{du} - q \frac{\partial U}{\partial p} + x \frac{\partial U}{\partial y} - e^{-U} \left\{ \int e^{U} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial p \, \partial y} + \frac{\partial U}{\partial p} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \right\} du + W(p, y)$$

waarin $U = U(u\,p\,y)$ eene willekeurige functie van u, p, y, $W(p, y)$

eene willekeurige functie van p, y voorstelt en u de beteekenis heeft van $z - px$.

De bijbehoorende intermediaire integralen zijn dan

$$qe^U + \int e^U \frac{\partial U}{dy}\, du + \int W(p.\, y)\, dp = f(y)$$

$$xe^U - \int e^U \frac{\partial U}{\partial p}\, du + \int W(p, y)\, dy = f(p)$$

Men overtuigt zich gemakkelijk dat het eerst opgegeven geval verkregen wordt door te stellen

$$U = -\int \frac{dp}{\psi(p)} \qquad W = e^{-\int \frac{dp}{\psi(p)}} \frac{\varphi(y, p)}{\psi(p)}.$$

Anthropologie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer P. H. EIJKMAN te Scheveningen, getiteld: *„Een nieuw grafisch systeem voor de craniologie"*.

Tot een globale vergelijking van schedels, bezigt men veelal drie grootheden, n.l. lengte, breedte en hoogte.

Omdat het overzicht over deze drie nog te moeilijk is, stelde SCHMIDT, te Leipzig voor, in plaats van de absolute maten, de relatieve maten, welke hij verkreeg door de absolute te vermenigvuldigen met $\frac{300}{L + B + H}$. De som der relatieve maten wordt aldus constant, n. l. 300; en feitelijk werkt hij dan slechts met twee inplaats van drie onderling onafhankelijke grootheden, omdat altijd de derde gelijk is aan 300 minus de beide andere relatieve maten. Zijn er twee bekend, dan is ook de derde bepaald, en in een gewoon diagram zou men dus door één punt de relatieve schedelmaten kunnen aanduiden.

Voor de praktijk is deze methode onvoldoende, omdat de derde maat, ofschoon te berekenen, in het diagram niet wordt voorgesteld en dus aan onzen indruk ontgaat.

Door mij werd een methode van grafische voorstelling in een plat vlak gevonden, waarbij de drie grootheden, die voldoen aan de voorwaarde dat haar som constant is, tegelijk door één punt worden aangeduid.

Wij gaan uit van een rechthoekigen drievlakkenhoek (fig. 1),

25

waarvan de ribben PQ, PR en PS, een drievoudig ordinatensysteem voorstellen.

Door een enkel punt d in de ruimte, kunnen wij aldus drie absolute maten tegelijk aanduiden.

Denken wij ons door zulk een grafisch punt d een vlak getrokken, dat de drie ribben op gelijke lengte snijdt; dan is het gemakkelijk te bewijzen, dat de som der drie absolute maten gelijk is aan de lengte van een ribbe; d.w.z.

$$Pe + Pg + Pb = PR = PQ = PS.$$

Wanneer wij de ribbe gelijk 300 stellen, dan is dit snijvlak, dat den vorm heeft van een gelijkzijdigen driehoek, de meetkundige plaats van alle grafische punten, waarvan de som der drie ordinaten = 300 is; m.a.w. alle punten voor de formule van SCHMIDT liggen in dezen driehoek.

Denkt men zich vlakken evenwijdig aan de drie zijden van den drievlakkenhoek, die men maatvlakken zou kunnen noemen, dan teekenen deze op den gelijkzijdigen driehoek, systemen van kleinere gelijkzijdige driehoekjes, die op hun beurt voor maatbepaling kunnen dienen, zoodat men den drievlakkenhoek zelf kan ontberen.

Fig. 2 stelt den gelijkzijdigen driehoek voor, met weglating van den drievlakkenhoek.

Zoo gauw men dus van de drie grootheden (Lengte, Breedte en Hoogte) er een (volgens SCHMIDT) elimineert, verandert van zelf het stereometrische ordinatensysteem in een diagram in een plat vlak.

Voor de drie ordinaten:

$$Pb\,(= hd), \quad Pe\,(= cd) \quad \text{en} \quad Pg\,(= ad),$$

d.w.z. de drie loodlijnen uit het grafische punt d neergelaten op de zijden van den drievlakkenhoek, komen nu in de plaats, de loodlijnen dj, dl en dk, uit hetzelfde punt op de zijden van den gelijkzijdigen driehoek QRS neergelaten.

Dit heeft geen bezwaar; want ook de som van deze loodlijnen is constant (n.l. gelijk aan de hoogte van den driehoek) en deze stellen wij in het vervolg gelijk aan 300, inplaats van de ribbe van den drievlakkenhoek.

Dit driehoekig diagram heeft boven het gewone rechthoekige voor, dat alle drie de relatieve maten er op zijn voorgesteld; waardoor het oog gemakkelijker ze met elkaar kan vergelijken, daar alle drie gelijkelijk tot hun recht komen.

Reeds HELMHOLTZ roert in zijn Physiologische Optik het drie-

hoekig diagram even aan, in verband met LAMBERT's Farbenpyramide:

„Jeder Schnittpunkt einer dieser Liniën mit der Ebene des Dreiecks, würde den Ort der entsprechenden Farben in diesen anzeigen, und zwar würde die Vertheilung der einzelnen Farben darin genau der durch Schwerpunktsconstructionen herstellbaren Ordnung entsprechen. In jeder solche Ebene würden aber nur Farben gewisser Helligkeit angeordnet sein, welche durch die Summe der Werthe $(x + y + z)$ gegeben ist."

Laat de loodlijn *dj*, op de basis *QS* getrokken, de relatieve hoogte voorstellen; de loodlijn *dk* de relatieve breedte en *dl* de relatieve lengte; dan kunnen wij ons gemakkelijk verder oriënteeren:

liggen eenige punten op een lijn evenwijdig aan de basis, dan hebben zij dezelfde relatieve hoogte;

liggen eenige punten op een lijn evenwijdig aan *QR* (resp. *RS*) dan hebben zij gelijke relatieve breedte (resp. rel. lengte);

ligt een punt in de loodlijn uit *R*, op de basis *QS* neergelaten, dan zijn de lengte en breedte aan elkaar gelijk. Mutatis mutandis geldt ditzelfde ook voor de loodlijnen uit *Q* en *S*, op de overstaande zijden neergelaten;

lag een punt in het snijpunt der drie loodlijnen, dan waren alle drie de maten onderling gelijk. Voor een schedel zou dit beteekenen een *mathematische rondkop* en deze komt in werkelijkheid niet voor.

trekken wij uit *R*, lijnen naar de basis, die wij stralen zullen noemen, dan liggen op elken straal de punten, waarvan de verhouding van Breedte tot Lengte constant is;

bijv. bij *Rp* is $B : L = 9 : 11$

» *Rq* » $B : L = 2 : 3$.

De schedels dus, die *van boven* gezien gelijkvormig zijn, liggen op denzelfden straal van *R*;

een straal *S* getrokken naar *QR*, vereenigt de punten, waarvan hoogte: lengte constant is;

bijv. bij *Ss* is $H : L = 9 : 11$

» *Sr* » $H : L = 2 : 3$.

Schedels, die *op zijde* gezien, gelijkvormig zijn, liggen op denzelfden straal van *S*;

bij een straal, uit *Q* naar *RS*, getrokken, is Hoogte: Breedte constant;

bijv. bij Qt is $H:B = 9:11$

» Qu » $H:B = 2:\ 3$.

Schedels, die *van achter* gezien, gelijkvormig zijn, liggen op denzelfden straal van Q.

Het inteekenen van een grafisch punt in het diagram is eenvoudig. Voor een schedel rel. $L = 120$; rel. $B = 90$ en rel. $H = 90$, vindt men het punt door het kruispunt te nemen van de lijnen 120 L en 90 B, hetwelk dan vanzelf het kruispunt is voor 90 H.

Teekent men in de figuur het vijftal schedels, welke TOPINARD beschrijft als van den meest verschillenden vorm:

	rel. L.	rel. B.	rel. H.
Parijzenaar	116.1	93.6	90.3
Savoyaard	111.4	101.3	87.3
Amelander	123.2	96.6	80.2
N. Caledoniër	122.5	82.9	94.6
Soedan Neger	126.6	81.8	91.6

dan ziet men (fig. 2), zooals te verwachten was, dat deze alle vrij dicht bijeen liggen en dus het grootste gedeelte der figuur ongebruikt blijft. De plek, waar de schedels opvallen, is in de figuur met een sterken rand omgeven; de rest van den driehoek laat men weg, en teekent de plek zelf met grootere afmetingen; dit is geschied in fig. 3.

Hier ziet men in een gelijkzijdigen driehoek op regelmatigen afstand 38 lijnen evenwijdig aan de basis getrokken.

De basis wordt gemerkt met 75 H; elk der lijnen met een nummer hooger en de top met 115 H; dit zijn de maatlijnen voor de relatieve hoogte.

Evenwijdig met QR trekt men lijnen voor de relatieve breedte, gemerkt 80 B tot 120 B; op dezelfde wijze voor de relatieve lengte, evenwijdig met RS, gemerkt 105 L tot 145 L.

Ter oriënteering zijn dezelfde stralen als in fig. 2 ook in fig. 3 weergegeven. Het lijnennet van deze figuur kan voor een onbepaald groot aantal schedels dienen.

Eenigszins op ruime schaal paste ik deze methode voor het eerst toe op:

„*Eine anthropologisch-historische Studie über siebenhundert Schädel aus den elsässischen Ossuariën von* Dr. Med. EDMUND BLIND."

Van de 701 schedels, die deze lijst bevat, vielen er 164 af, omdat bij deze niet alle drie de maten waren aangegeven. Van de overblijvende 537 werden de relatieve maten tot in één decimaal nauwkeurig berekend en de punten ingeteekend, zooals in fig. 4 is weergegeven; deze zijn afzonderlijk op doorschijnend papier gedrukt en passen op het lijnennet van fig. 3.

De punten zijn op hun juiste plaats ingeteekend, met dien verstande echter, dat waar twee punten geheel of gedeeltelijk zouden samenvallen, dit is vermeden, door de punten naast elkaar te plaatsen.

Bij de beschouwing valt het dadelijk op, dat er een bepaald centrum van opeenhooping is waar te nemen, begrensd door 84 *H*—89 *H* en 96 *B*—99 *B*, waaromheen zacht naar alle richtingen uitloopend zich de punten verder groepeeren.

Het is mijn voornemen ook van andere groote schedelgroepen diagrammen te maken en deze aan een onderlinge vergelijking te onderwerpen.

Scheveningen, Dec. '99.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer ERNST COHEN, getiteld: „*Over de Theorie der Overgangselementen der derde Soort*" (Eerste Mededeeling).

1. De theorie van het Overgangselement, dat het eerst door VAN 'T HOFF werd voorgesteld [1]) (derde soort) is tot dusverre nog niet behandeld.

In een vroegere verhandeling [2]) heb ik er op gewezen, dat zij geverifieerd zou kunnen worden met behulp der metingen van JAEGER [3]), dat er intusschen nog een aantal experimenteele gegevens ontbreken voor volledige berekening.

Ik stel mij voor in het volgende in de eerste plaats de thermodynamische theorie dier elementen te ontwikkelen en vervolgens de

---

[1]) VAN 'T HOFF, Vorlesungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig (1897), S. 29. Ook: Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Erstes Heft. 5. 179. — ERNST COHEN, Ueber eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente, Zeitschr. für phys. Chemie, 25 (1898) 300.

[2]) Zeitschrift für phys. Chemie 25 (1898), 300. — Maandblad voor Natuurwetenschappen, 22 (1898) 17.

[3]) WIEDEMANN's Annalen, Bd. 63 (Jubelband) (1897) 354.

onderzoekingen te beschrijven, die uitgevoerd zijn ter vaststelling der voor de berekening noodige grootheden, terwijl dan eindelijk de resultaten van theorie en proefneming onderling vergeleken zullen worden.

De bedoelde elementen bestaan uit twee cellen, die tegen elkaar geschakeld worden en opgebouwd zijn volgens het schema:

Elektrode, omkeerbaar met betrekking tot het anion.	Verzadigde oplossing van een zout Z in tegenwoordigheid van de *stabiele* vaste phase van dit zout.	Elektrode, omkeerbaar met betrekking tot het kation.

en

Elektrode, omkeerbaar met betrekking tot het anion.	Verzadigde oplossing van het zout Z in tegenwoordigheid van de *metastabiele* vaste phase van dit zout.	Elektrode, omkeerbaar met betrekking tot het kation.

2. Wij zullen nu in de eerste plaats den temperatuurkoëfficient van het overgangselement bij de overgangstemperatuur zelve berekenen en wel voor 't geval, dat het zout in het element zinksulfaat ($Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$, resp. $Zn\,SO_4 . 6\,H_2O$) is.

Als uitgangspunt kiezen wij de vergelijking [1]:

$$E = q\frac{P - T}{P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin is E de E. K. van het overgangselement in kalorieën, q de warmteontwikkeling van het proces, dat den stroom levert. P is de absolute overgangstemperatuur der omzetting, die in 't element plaats heeft, T is de temperatuur bij welke het element werkt.

Differentieeren wij (1) naar T dan vinden wij:

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{q}{P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Bij de overgangstemperatuur kan het proces, dat in 't element bij doorgang van 96540 coulombs plaats vindt, worden voorgesteld door de vergelijking:

---

[1]) VAN 'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik (1896), S. 247 u. 260.

$$\tfrac{1}{2}\left\{\frac{a}{a-6} Zn\,SO_4 . 6\,H_2O + \frac{a}{(a-6)(a-7)} Zn\,SO_4 . a\,H_2O = \right.$$

$$\left. = \frac{a}{a-7} Zn\,SO_4 . 7\,H_2O \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hierin is a het aantal molekulen water, dat bij de temperatuur P naast één molekule Zn SO_4 in de verzadigde oplossing van het Zn SO_4 . 6 H_2O voorkomt [1]). De waarde van q in vergelijking (2) heeft dan betrekking op de overgangswarmte van $\tfrac{1}{2}\,\frac{a}{a-7}$ molekulen Zn SO_4 . 7 H_2O.

3. Ten einde a te bepalen, moet men de oplosbaarheid van het Zn SO_4 . 6 H_2O (resp. Zn SO_4 . 7 H_2O) bij de overgangstemperatuur kennen. Nu zal echter blijken, dat men voor de berekening der E. K. van het overgangselement bij andere temperaturen (beneden de overgangstemperatuur) de oplosbaarheid der beide zouten bij die temperaturen noodig heeft. Ik geef daarom reeds hier de resultaten dier bepalingen, die later voor de berekening gebruikt zullen worden.

Het gebruikte zinksulfaat was afkomstig van MERCK en reageerde volkomen neutraal (Congo-papier). Voor zijne zuiverheid pleitte o. m. het feit, dat CLARK-elementen, die daarmede samengesteld waren, volkomen dezelfde E. K. gaven als de standaarden der Physikalisch-Technische Reichsanstalt bij dezelfde temperaturen.

Met behulp van een schudtoestel van NOYES [2]) werden op bekende wijze oplosbaarheidsbepalingen van het (beneden 39°) stabiele systeem Zn SO_4 . 7 H_2O en het metastabiele Zn SO_4 . 6 H_2O. uitgevoerd. Het bleek zelfs mogelijk onder bepaalde voorzorgen, die ik elders beschreven heb [3]), van het metastabiele systeem tot — 5° toe de oplosbaarheid te bepalen.

In de volgende tabel (I) geef ik de verkregen resultaten, benevens, waar het de oplosbaarheid van het zout met zeven molekulen kristalwater geldt, de cijfers, die CALLENDAR en BARNES [4]) gevonden hebben en die met mijne cijfers zeer goed overeenstemmen.

---

[1]) Bij de overgangstemperatuur zijn de verzadigde oplossingen der beide zouten Zn SO_4 . 6 H_2O en Zn SO_4 . 7 H_2O gelijk geconcentreerd!

[2]) Zeitschrift für phys. Chemie, 9 (1892) 606.

Zeitschrift für phys. Chemie, 31 (1899). Jubelband S. 169.

[4]) Proceedings Royal Society, 62, 147.

Dat de oplosbaarheidsbepalingen van POGGIALE, MULDER, ROSCOE en SCHORLEMMER, ETARD en andere auteurs foutief zijn, wordt hierdoor nogmaals aangetoond [1]).

De verzadigde oplossingen werden in vlakke platinaschaaltjes op het waterbad ingedroogd. Hierbij ontstaat $Zn\,SO_4 . 1\,H_2O$, dat ook na zeer lang voortgezette verwarming niet van samenstelling verandert.

CALLENDAR en BARNES hadden ook deze wijze van werken gevolgd. Daar zij echter in hunne verhandeling zeggen: „They were then evaporated to dryness at 100° C, and the percentage of $Zn\,SO_4$ in each case was calculated, *assuming* the residue to be the monohydrate", zonder zulks door afzonderlijke proeven te bewijzen, heb ik mij in deze richting eerst zekerheid verschaft.

a. Van een oplossing, die 57.20 gr. $Zn\,SO_4$ op 100 gram water bevatte, werden 5.9390 gram afgedampt.

Gewicht van het residu na 24 uren: 2.3986 gr.

Neemt men aan, dat dit residu de samenstelling $Zn\,SO_4 . 1\,H_2O$ heeft, dan vindt men: 57.20 gr. $Zn\,SO_4$ op 100 gram water voor de oorspronkelijke oplossing.

Na zeven dagen en nachten op het waterbad gebleven te zijn, had het $Zn\,SO_4 . 1\,H_2O$ 3,8 mgr. (= $^1/_7$ pCt.) aan gewicht verloren.

b. Van een oplossing, die 65.84 gr. $Zn\,SO_4$ op 100 gram water bevatte, werden 6.9124 afgedampt.

Gewicht van het residu na 16 uren 3.0506 gr.

Hieruit berekent men 65.84 gr. $Zn\,SO_4$ op 100 gram water.

Na acht dagen en nachten op het waterbad gebleven te zijn, had het residu 4 mgr. (= $^1/_7$ pCt.) aan gewicht verloren.

De gevolgde methode is dus volkomen betrouwbaar.

Alle proeven werden bij stijgende temperatuur uitgevoerd, d. w. z. het zout en het water werden gedurende langen tijd op lager temperatuur gehouden dan die, bij welke later de oplosbaarheid zou worden bepaald. Dit was noodig, daar mij gebleken was, dat in de zeer strooperige oplossingen zeer gemakkelijk oververzadiging blijft bestaan.

---

[1]) Verg. COMEY, A dictionary of chemical solubilities (1896, London, Macmillan and Co.), p. 458.

TABEL I.

	Oplosbaarheid van $Zn SO_4 \cdot 7 H_2O$.				Oplosbaarheid van $Zn SO_4 \cdot 6 H_2O$.			
Temp.	1e Bepaling.	2e Bepaling.	gemiddelde COHEN.	CALLENDAR en BARNES.	1e Bepaling.	2e Bepaling.	gemiddelde COHEN.	CALLENDAR en BARNES.
— 5°	39.33	39.27	39.30	—	47.08	—	47.08	—
0°.1	41.94	41.92	41.93	41.85	49.53	49.44	49.48	—
9°.1	47.11	47.C7	47.09	46.96	—	54.20	54.20	—
15°.0	50.83	50.94	50.88	50.74	57.09	57.20	57.15	—
25°.0	57.94	57.87	57.90	57.95	63.74	—	63.74	63.74*
30°.0	—	—	—	61.92	65.80	65.84	65.82	65.65*
35°.0	66.59	66.63	66.61	66.61	67.99	—	67.99	67.94*
39°.0	70.00	70.09	70.05	70.05	—	70.08	70.08	70.02*

Alle cijfers stellen grammen $Zn SO_4$ in 100 gram water voor.

Tusschen —5° en het overgangspunt wordt de oplosbaarheid van het $Zn SO_4 \cdot 7 H_2 O$ goed weergegeven door de vergelijking:

$$L_1 = 41.80 + 0.522\, t + 0.00496\, t^2$$

terwijl de vergelijking, die ik uit CALLENDAR en BARNES' bepalingen tusschen 39°.9 en 50°.2 heb afgeleid:

$$L_2 = 59.34 + 0.0054\, t + 0.00695\, t^2$$

volgens mijne bepalingen tot 25° haar geldigheid behoudt. Met behulp van deze uitdrukking zijn de waarden berekend, die in de tabel van sterretjes voorzien zijn.

Bovenstaande interpolatieformules geven nu de volgende tabel (2), die wij ook later zullen gebruiken:

A stelt hierin voor het aantal molekulen water naast 1 molekuul $Zn SO_4$ in de verzadigde oplossing van het systeem $Zn SO_4 \cdot 7 H_2O$, terwijl a die waarde bij het systeem $Zn SO_4 \cdot 6 H_2O$ aangeeft.

TABEL II.

Temperatuur	A	a
39°.0	12.79	12.79
35°.0	13.54	13.18
30°.0	14.47	13.65
25°.0	15.46	14.16
15°.0	17.65	15.67
9°.1	19.08	16.53
0°.1	21.43	18.11

4. Voor de berekening van $\frac{dE}{dT}$ (vergelijking 2) en later voor die van E is het nu nog noodig q te kennen.

Bij de overgangstemperatuur is q de latente smeltwarmte van $Zn\,SO_4.\ 7\ H_2\,O$. Deze warmtehoeveelheid kan op twee manieren gevonden worden.

a. Door extrapolatie uit cijfers, door THOMSEN gevonden.

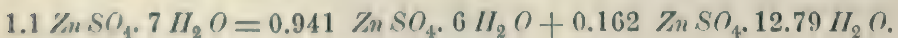
b. Experimenteel.

a. Bepaling van q door Extrapolatie.

De omzetting, die $Zn\,SO_4.\ 7\ H_2\,O$ bij 39° ondergaat, kan worden voorgesteld door vergelijking (3) op pag. 363.

Nu is volgens de oplosbaarheidsbepalingen (zie tabel 2) bij 39° de waarde van $a = 12.79$.

Vergelijking (3) wordt dus:



$$1.1\ Zn\,SO_4.\ 7\ H_2\,O = 0.941\ \ Zn\,SO_4.\ 6\ H_2\,O + 0.162\ \ Zn\,SO_4.\ 12.79\ H_2\,O.$$

Nu is volgens THOMSEN [1]):



Oplossingswarmte $Zn\,SO_4.\ 7\ H_2O - Zn\,SO_4.\ 400\ H_2O = -\ 4260$ *kal.*

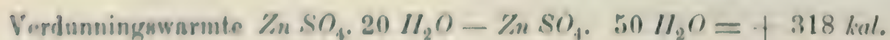


Oplossingswarmte $Zn\,SO_4.\ 6\ H_2O - Zn\,SO_4.\ 400\ H_2O = -\ \ 843$ *kal.*



Verdunningswarmte $Zn\,SO_4.\ 20\ H_2O - Zn\,SO_4.\ 200\ H_2O = +\ 390$ *kal.*

(THOMSEN l. c. p. 37).



Verdunningswarmte $Zn\,SO_4.\ 20\ H_2O - Zn\,SO_4.\ \ 50\ H_2O = +\ 318$ *kal.*

---

1) Thermochemische Untersuchungen, III, 188.

Uit de laatste gegevens vindt men bij extrapolatie:

Verdunningswarmte $Zn\,SO_4.\,12.79\,H_2O - Zn\,SO_4.\,20\,H_2O =$

$$= \frac{318}{30}(20 - 12.79) = +\,76.3\ kal.$$

Dus verdunningswarmte

$$Zn\,SO_4.\,12.79\,H_2O - Zn\,SO_4.\,200\,H_2\,O = 390 + 76.3 = +\,466.3\ kal.$$

Daar verder de verdunningswarmte van

$Zn\,SO_4.\,200\,H_2O - Zn\,SO_4.\,400\,H_2O = +\,10$ *kal.* bedraagt
(THOMSEN, l. c. p. 91).
vinden wij:

Verdunningswarmte $Zn\,SO_4.\,12.79\,H_2O - Zn\,SO_4.\,400\,H_2O = +\,476\ kal.$

De warmteontwikkeling bij het proces, door vergelijking (3) voorgesteld, wordt nu:

$$-\,1.1 \times 4260 + 0.941 \times 843 - 0.162 \times 476 = -\,3970\ kal.$$

Bij smelting van 1 mol. $Zn\,SO_4.\,7\,H_2O$ is de warmteontwikkeling q

$$q = -\,\frac{3970}{1.1} = -\,3609\ kalorieën.$$

b. Bepaling van q langs experimenteelen weg.

Ter bepaling van q werd de volgende weg gevolgd: bepaald werd de oplossingswarmte van $Zn\,SO_4.\,7\,H_2O$ in 393 mol. H_2O (eindkoncentratie dus $Zn\,SO_4.\,400\,H_2O$) even beneden 39° en daarna de oplossingswarmte van het systeem, dat uit $Zn\,SO_4.\,7\,H_2O$ boven 39° ontstaat, tot dezelfde eindkoncentratie. Het verschil dier warmtehoeveelheden is de gezochte waarde van q.

Ten einde het water in den kalorimeter op 39° te kunnen houden, werd hij omgeven door een metalen mantel met dubbelen wand, die op zijne beurt weer door vilt was omhuld. In den mantel werd water van ± 60° gegoten.

Het $Zn\,SO_4\,.\,7\,H_2O$ werd in dunwandige kolfjes afgewogen; daarna werden die kolfjes dichtgesmolten en gedurende eenige dagen in een thermostaat op 39°.0 gehouden. Vandaar werden zij onmiddellijk in den kalorimeter gebracht. Waar het de bepaling van de oploswarmte van het systeem (0.941 $Zn\,SO_4.\,6\,H_2O$ + 0.162 $Zn\,SO_4\,12.79\,H_2O$)

betrof, werd dit systeem bereid, door de kolfjes, gevuld met $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$ gedurende 14 dagen en nachten in een thermostaat bij 42°, te plaatsen en daarna gedurende eenige dagen in de thermostaat bij 39°.1. Ter kontrole werden andere kolfjes gedurende een korteren duur in dezelfde omstandigheden gebracht; beide leverden hetzelfde kalorisch cijfer bij de oplossing, wel een bewijs, dat de gewenschte toestand bereikt was.

α. Bepaling der oploswarmte $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$ — $Zn\,SO_4 . 400\,H_2O$ bij 39°.

Gebruikt 20.333 gr. $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$.
Waterwaarde kalorimeter enz. 530 gram.

$$t_1 = 13.699$$
$$t_2 = 13.120 \qquad \Delta t = -\,0.579.$$

$$\text{Oploswarmte} = \frac{287.44}{20.333} \times 530 \times -\,0.579 \times 0{,}970 = -\,4219\ \textit{kal.}$$

(0.970 is de spec. warmte der eindoplossing!)
De tweede bepaling gaf — 4212 kal.
Als gemiddelde der beide proeven nemen wij aan
— 4215 kal. (bij 39°)
terwijl THOMSEN daarvoor — 4260 kal. (bij 18°) geeft.

β. Bepaling der oploswarmte van het systeem, dat bij 39° uit $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$ ontstaat — $Zn\,SO_4 . 400\,H_2O$ (bij 39°).

Gebruikt 20.366 gram $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$.
Waterwaarde kalorimeter enz. 530 gram.

$$t_1 = 16.301$$
$$t_2 = 16.232 \qquad \Delta t = -\,0.069$$

$$\text{Oploswarmte} = \frac{287.44}{20.366} \times 530 \times -\,0.069 \times 0.970 = -\,500\ \textit{kal.}$$

Een tweede bepaling gaf — 516 kalorieën.
Als gemiddelde nemen wij — 508 kal. aan.

De bepalingen onder *α* en *β* beschreven, geven dus voor de latente smeltwarmte van $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$ = — 3752 kal. (39°), terwijl de extrapolatie uit THOMSEN's cijfers — 3609 kal. leverde (18°).

Een bevredigende overeenstemming, wanneer men bedenkt, dat zelfs bij de oplossingswarmte van eenvoudige lichamen tusschen de directe waarnemingen van BERTHELOT en THOMSEN dergelijke en grootere verschillen bestaan, welker oorzaak niet gemakkelijk te ontdekken valt [1]).

Als gemiddelde voor q nemen wij aan — 3680 kal.

5. Voeren wij nu in de vergelijking

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{q}{P}$$

de gevonden waarden in en drukken wij alles in elektrische maat uit, dan vinden wij:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39^\circ} = -\frac{3680}{23.09}\,\frac{1}{312} = -0.51 \textit{ Millivolts.}$$

Nu geeft JAEGER in zijn verhandeling [2]) de volgende tabel voor de gevonden E. K. van CLARK-elementen met $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$ resp. $Zn\,SO_4 . 6\,H_2O$ op den bodem. Ik voeg daaraan in de laatste kolom de E. K. van ons overgangselement toe.

TABEL III.

Temperatuur.	E. K. in millivolts. $ZnSO_4 . 7H_2O$	E. K. in millivolts. $ZnSO_4 . 6\,H_2O$	E. K. Overgangselement in millivolts.
0°	1449	1434	15
10°	1439	1427	12
20°	1427	1418	9
30°	1414	1409	5
39°	1400	1400	0

---

[1]) Als een der vele voorbeelden, die men ter staving van het gezegde zou kunnen aanvoeren, noem ik hier de oplossingswarmte van $Pb\,(NO_3)_2$, die volgens BERTHELOT — 4.1 K, volgens THOMSEN — 3.8 K. bedraagt.

[2]) WIEDEMANN's Annalen 63 (1897), p. 356.

Hieruit vindt men als temperatuurkoëfficient

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39^\circ} = -\frac{5}{9} = -0,55 \text{ millivolts},$$

terwijl de thermodynamische berekening ons gaf — 0,51 millivolts, een zeer bevredigende overeenstemming dus.

In een volgende verhandeling zal ik aantoonen, dat men de E. K. van ons overgangselement bij andere temperaturen langs thermodynamischen weg berekenen kan.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit.
December 1899.

Plantenkunde. — De Heer MOLL biedt eene mededeeling aan van mejuffrouw T. TAMMES, te Groningen getiteld: „*Pomum in Pomo*".

Door Professor C. A. J. A. OUDEMANS werd aan het Botanisch Laboratorium der Universiteit te Groningen een monstreuze appel ten geschenke gegeven. Deze appel is afkomstig van Dr. A. C. OUDEMANS, die hem in 1894 toevallig in handen kreeg. Binnen in den appel bevindt zich een tweede, geheel los van den buitensten. In een bijgevoegd schrijven van MAXWELL T. MASTERS vermeldt deze, dat hij dikwijls dergelijke appels heeft gezien; maar steeds de binnenste aan den buitensten vastgehecht.

In de teratologische literatuur vindt men zoo nu en dan dergelijke gevallen dat zich binnen in een vrucht een kleinere bevindt, beschreven. Het grootste aantal van deze gevallen heeft betrekking op vruchten van het geslacht Citrus; maar toch blijkt de afwijking ook wel bij andere planten te kunnen voorkomen.

Men vindt o. a. melding gemaakt van eenige Cruciferen [1]), waarbij de hauw inwendig een kleiner hauwtje bevat; verder van zoogenaamde fructus in fructu van Gentiana lutea [2]), Carica Papaya [3]), Passiflora alata [3]), Passaflora Alpinia [3]) en Piper nigrum [4]). Gewoonlijk beperkt zich de mededeeling tot één hoogstens twee gevallen, bij de Citrus-soorten [5]) daarentegen is het verschijnsel in

---

1) The Gard. Chron. 1882. Part I. p. 10 en p. 601.

2) Bull. Soc. Botan. de France. 1878. p. 252.

3) Flora. Jahrg. 73, 1890. p. 332.

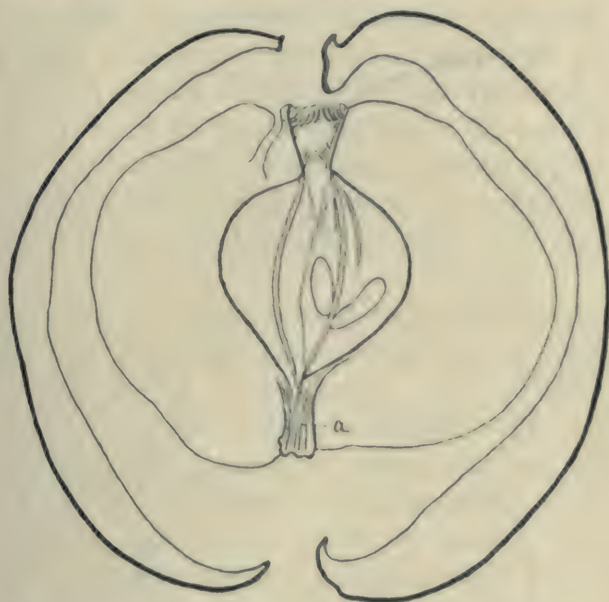
4) B. TORR, B. C., vol. 18. New-York, 1891. p. 151.

5) JAGER, Ueber die Missbildungen des Gewachses 1814. p. 222, und Verh. Naturhist. Ver. Rheinlande, 1860. p. 376.

het geheel niet zeldzaam. Het schijnt bij dit geslacht zoo dikwijls voor te komen, dat dubbele oranjeappels op de Canarische eilanden onder den naam van „Narangas pregnadas" [1]) bekend zijn; terwijl men ook te Nizza dergelijke vruchten als „oranges doubles" [2]) kan koopen.

De beschrijvingen van de inwendige vrucht stemmen niet met elkaar overeen. In sommige gevallen bezit het inwendige vruchtje wel zaden, in andere niet. Ook wordt het als met en zonder vruchtwand voorkomend beschreven. Het verschijnsel schijnt dus niet altijd volkomen hetzelfde te zijn en van de verklaring is betrekkelijk zeer weinig bekend.

De hier beschreven appel bevindt zich in alcohol en is in de hierbijgaande figuur op natuurlijke grootte in overlangsche doorsnede afgebeeld. De appel bestaat uit een omhulsel dat waarschijnlijk bij het doorsnijden in drie deelen uiteengevallen is, en een binnensten appel die in de lengte is doorgesneden en waarvan de helften geheel los van het omhulsel zijn.



De dikte van de laag van den buitensten appel is verschillend, van weinige m.m. tot ongeveer 1 c.m. De binnenzijde ervan onderscheidt zich met het bloote oog niet van het gewone vruchtvleesch. Aan de bovenzijde zijn op de gewone wijze restes van de kelk zichtbaar; maar aan de basis is geen steel te vinden. Bij het ineenpassen der deelen blijft op die plaats een opening. De binnenste appel is plat bolvormig, de doorsnede van basis tot top bedraagt ± $4\frac{1}{2}$ c.m., de doorsnede loodrecht daarop ± 6 c.m. Deze appel bezit geen afzonderlijke schil. Het vruchtvleesch schijnt van dat van den buitensten appel te verschillen; want in dit alcoholmateriaal is het weeker en

[1]) Hanausek, Z. Oest. Apoth. 1888, No. 16.
[2]) Levende Natuur 1899—1900. No. 2.

lichter van kleur. Ook dit deel draagt aan den top een verdroogd, hard, donker gekleurd gedeelte, dat in alles op den top van een normalen appel gelijkt. Daar de geheele appel in de lengte is doorgesneden is het klokhuis zichtbaar. Dit is normaal gebouwd. Aan de basis gaat het op de gewone wijze in den steel *a* over, die zich hier zooals bij meer appels en peren het geval is, in het binnenste van den appel tot bij het klokhuis, tamelijk scherp afgescheiden van het vruchtvleesch, voortzet. De steel steekt niet buiten het vruchtvleesch van den binnensten appel uit, toch moet hij in elk geval iets langer geweest zijn, daar hij door het omhulsel heen aan den tak bevestigd moet zijn geweest.

Microscopisch vertoont de buitenste appel aan de buitenzijde een epidermis met dikke cuticula, waaronder eenige lagen cellen met tamelijk dikke wanden. Het parenchym, dat hierop naar binnen toe volgt, is een zeer los weefsel met groote intercellulaire ruimten. De cellen zijn min of meer isodiametrisch, terwijl de wanden dun zijn en volgens de jodium-zwavelzuurreactie uit cellulose bestaan. De binnenwand van dit omhulsel vertoont geen afzonderlijke differentiëering, het parenchym strekt zich onveranderd tot aan de binnenzijde uit.

De bouw van den binnensten appel komt in zooverre met dien van het omhulsel overeen, dat hij eveneens uit een los parenchym van ongeveer isodiametrische cellen bestaat, wier dunne wanden cellulosereactie vertoonen. Het geheele weefsel is echter opgevuld met een mycelium, waarvan de hyphen op sommige plaatsen zoo talrijk zijn, dat in het glycerine-preparaat slechts met moeite de parenchymcellen gevonden kunnen worden. De cellulosereactie, waarbij de hyphen zich geel kleuren door het jodjodkalium, terwijl de parenchymcellen donkerblauw worden, doet de cellen eerst duidelijk zichtbaar worden. Het mycelium is niet overal even dicht; aan de buitenzijde zijn de hyphen veel talrijker dan meer naar binnen, ze vormen door hunne opeenhooping aan het oppervlak een soort van laagje, dat bij nadere beschouwing zelfs met het bloote oog zichtbaar is. In alle deelen van het klokhuis, zelfs in de zaden zijn de hyphen aanwezig. In het binnenste van het klokhuis is het mycelium ook zeer dicht en zijn de hyphen krachtiger van bouw dan in het omgevende vruchtvleesch.

Zooals uit bovenstaande beschrijving volgt, wijkt deze appel niet alleen van den normalen af door zijn monstreuzen bouw, maar hierbij voegt zich nog een andere merkwaardigheid; de aanwezigheid van een fungus in het binnenste gedeelte en het ontbreken daarvan in het omhulsel. Mijns inziens verklaart dit verschijnsel de monstrosi-

teit. Ik stel mij voor dat de fungus in het binnenste van den aanvankelijk geheel normalen appel heeft gewoekerd en sommige bestanddeelen daarvan als voedsel gebruikende, zich meer en meer heeft uitgebreid. Het door den fungus uitgezogen deel heeft neiging tot inkrimping gehad en de spanning tusschen gezond en ziek gedeelte van het vruchtvleesch is ten slotte zoo sterk geworden, dat op de grens van beide een splijting is ontstaan, zoodat de appel in twee deelen is gescheiden: een buitenst normaal deel en een binnenst vol hyphen. De meerdere ophooping van hyphen aan de oppervlakte van het binnendeel des appels heeft dan vermoedelijk na de scheuring plaats gehad, daar de fungus zich bij voorkeur zal ontwikkelen op die plaats, waar door de splijting, een met lucht gevulde ruimte aanwezig was. Met deze verklaring komen de volgende feiten volkomen overeen. De resten van kelk en andere bloemdeelen die zich aan de bovenzijde van den binnensten appel bevinden, passen juist in de open ruimte die men verkrijgt tusschen de verdroogde resten van het buitengedeelte, als men de deelen van dat omhulsel samenvoegt. Deze resten hebben blijkbaar één geheel gevormd, zoodat er geen sprake behoeft te zijn van éene bloem in een andere. Als men een normalen appel doorsnijdt, is het duidelijk dat het zeer goed mogelijk is, dat het verdroogde deel aan den top zich in twee concentrische deelen zou kunnen verdeelen, waarvan het binnenste, hoofdzakelijk de meeldraden dragende, tot het centrale deel van den appel zou behooren en het kringvormige buitenste tot het omhulsel. Bij nadere beschouwing van de verschillende deelen van den hier beschreven appel blijkt, dat het hier zonder twijfel zoo gegaan is en ook in de figuur is dit waar te nemen. Aan den top van het omhulsel zitten alleen resten, die doen denken aan overblijfselen van de kelk, terwijl het binnengedeelte aan den top, behalve enkele overblijfselen van de kelk, den geheelen kring van verdroogde meeldraden draagt.

Hoe de fungus in den appel gekomen is; van waar uit de groei van het mycelium begonnen is; wanneer de scheiding der twee gedeelten plaats gevonden heeft, dit zijn alle vragen, waarop met behulp van dit eene voorwerp geen antwoord is te geven. Maar het kwam mij voor, dat het geval merkwaardig genoeg was, om het in 't kort te beschrijven; terwijl het van belang zal zijn in het vervolg bij het voorkomen van dergelijke monstrositeiten op de aanwezigheid van fungi te letten.

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT biedt eene mededeeling aan, van Dr. P. VAN ROMBURGH: „*Over het nitreeren van dimethylaniline in sterk zwavelzure oplossing*".

Eenige jaren geleden [1]) had ik de eer aan de Akademie mededeeling te doen van de resultaten van een onderzoek naar de structuur van twee nieuwe dinitroderivaten van dimethylaniline, die men verkrijgt door deze base (1 mol.) op te lossen in het twintigvoudig gewicht geconcentreerd zwavelzuur, op de verkregen oplossing 2 mol. salpeterzuur, eveneens in zwavelzuur opgelost, bij lage temperatuur te laten inwerken en het mengsel op ijs uit te gieten. Verschillende waarnemingen tijdens de herhaalde malen uitgevoerde nitreeringen, hadden vroeger reeds twijfel bij mij doen ontstaan of de di-nitreering wel werkelijk in het geconcentreerde zwavelzuur plaats heeft en of niet veeleer de reactie, waarbij die beide nitroproducten gevormd worden, zich afspeelt in het met ijswater verdunde zuurmengsel. Een nader onderzoek naar het verloop der reactie bracht werkelijk aan 't licht, dat de nitreering in geconcentreerd zwavelzure oplossing, zelfs als er overmaat van salpeterzuur aanwezig is, *niet* verder gaat dan de vorming van *mono*nitroverbinding.

Voegt men bij eene oplossing van 60 gr. dimethylaniline in 1 KG. gec. zwavelzuur, tot 0° afgekoeld, een afgekoeld mengsel van 104 gr. 50 pCt. of 60 gr. 86 pCt. Salpeterzuur in 300 gr. zwavelzuur in kleine hoeveelheden, dan stijgt de temperatuur van het mengsel in den beginne bij iedere toevoeging. Is echter de helft van het salpeterzuur toegevoegd, dan neemt men bij verdere toevoeging geen verhooging van temperatuur meer waar. Indien al het salpeterzuur toegevoegd is, dan is het door den reuk van het mengsel reeds duidelijk, dat er vrij salpeterzuur in aanwezig is. Giet men na een half uur staan de helft van de vloeistof in $1^1/_4$ K.G. ijswater (mengsel van gelijke deelen water en ijs) dan is de temperatuur aan het eind der proef 30° C. en men krijgt een geel kristallijn product (het bij 176° smeltend dinitroproduct) en na toevoeging van soda aan de afgefiltreerde zure vloeistof, het roode isomeere product (smpt. 112°). Voegt men bij de andere helft van de nitreeringsvloeistof eene afgekoelde oplossing van 25 gram dimethylaniline in ½ K.G. zwavelzuur dan is de temperatuursverhooging weer duidelijk waar te nemen. Giet men dan na eenigen tijd de massa in 2½ L. ijswater, dan verkrijgt men, behalve een weinig

[1]) Zittingsverslag van 23 Februari 1895.

1 2.4. dinitrodimethylaniline van MERTENS, een mengsel van para- en meta-nitrodimethylaniline, zooals dit ook ontstaat wanneer men volgens GROLL [1]) dimethylaniline in geconcentreerd zwavelzuur opgelost met 1 mol. salpeterzuur nitreert.

Als men de nitreeringsvloeistof, waarin zich 2 mol. salpeterzuur op 1 mol. dimethylaniline bevinden, op een mengsel van ijs en soda uitgiet, dan heeft er eveneens geen of slechts geringe vorming van dinitroverbindingen plaats.

Uit deze proeven valt al reeds af te leiden, dat in deze geconcentreerd zwavelzure oplossing de nitreering niet verder gaat dan tot de m. mononitroverbinding, zoodat men wel moet aannemen, dat het intreden der tweede nitrogroep pas plaats heeft na het uitgieten in water.

Vroeger toonde ik aan (loc. cit) dat men beide dinitroverbindingen ook kan bereiden door de metanitroverbinding in een overmaat van zeer verdund salpeterzuur op te lossen.

Nu vond ik, dat men door bijv. 1 gram metanitrodimethylaniline op te lossen in een mengsel van 26 gr. zwavelzuur en 50 gram water, dat op 30° is afgekoeld, en daarbij 0,85 gram 50 pCt. salpeterzuur te voegen een brij van de gele bij 176° smeltende dinitroverbinding krijgt, terwijl in de daarvan afgefiltreerde vloeistof door natriumcarbonaat het roode isomeer afgescheiden wordt. Deze relat. hoeveelheden vindt men nu juist in de vloeistof, welke men verkrijgt door het nitreeringsmengsel in de opgegeven hoeveelheid water uit te gieten.

Het slechts in zeer geringe hoeveelheid optreden van het dinitrodimethylaniline van MERTENS bij deze nitreeringen wijst er op, dat bij het nitreeren van dimethylaniline volgens GROLL, in de sterk zwavelzure oplossing bijna uitsluitend metaverbinding ontstaat en dat de paraverbinding zeer waarschijnlijk pas gevormd wordt in de met water verdunde vloeistof, door de inwerking van nog niet verbruikt salpeterzuur op nog niet genitreerd dimethylaniline.

Lost men paranitrodimethylaniline (1 mol.) in geconcentreerd zwavelzuur op en voegt men bij de oplossing 1 mol. salpeterzuur, dan vindt men na het uitgieten in water slechts het dinitroproduct van MERTENS; op de metaplaats ten opzichte van de aminogroep, is er *geen* nitrogroep ingetreden.

---

[1]) Berl. Ber. 19, S. 198.

Scheikunde. — De heer FRANCHIMONT biedt eene mededeeling aan van Dr. P. VAN ROMBURGH: „*Over de indigovorming uit Indigofera's en uit Marsdenia tinctoria*".

De interessante mededeelingen van den Heer BEYERINCK in de Vergadering van 30 Sept. ll. uit welke o. m. blijkt, dat de indigoplanten tot twee physiologisch geheel verschillende groepen behooren, geven mij aanleiding op enkele waarnemingen de aandacht te vestigen, die ik, reeds eenige jaren geleden, maakte bij het onderzoek van indigoleverende *Indigofera's* en van *Marsdenia tinctoria* en welke in de Verslagen van 's Lands Plantentuin gepubliceerd werden. Een enkele opmerking voegde ik er nu aan toe. In verband met mijne andere werkzaamheden heb ik aan die onderzoekingen niet zooveel tijd kunnen besteden als ik wel gewenscht had, en dragen zij daardoor een meer of minder voorloopig karakter. Toen mij tijdens eene ontmoeting met den Heer HAZEWINKEL, Directeur van het Indigoproefstation te Klaten, bleek, dat onze onderzoekingen in velerlei opzicht in dezelfde richting liepen, heb ik de mijne vooreerst gestaakt en onthoud ik mij ook van de publicatie van verschillende nog niet medegedeelde resultaten, totdat de Heer HAZEWINKEL zijne, in vele opzichten belangrijke, onderzoekingen beëindigd en de resultaten ervan gepubliceerd zal hebben.

In het verslag over 1891/92 staat vermeld, dat voorloopige onderzoekingen omtrent de indigobereiding leerden, „dat de uittrekking der bladeren met water bij de hier heerschende temperatuur *niet* met gasontwikkeling gepaard gaat gedurende den tijd, dien men op Java noodig acht om kleurstofleverende zelfstandigheid uit de indigoplant te verkrijgen d. i. 6—7 uren. Later, bijv. na een dag, treedt deze op. Het ontwikkelde gas bestaat uit koolzuurgas en een met kleurlooze vlam brandend gas, zeer waarschijnlijk waterstof.

Welke verbinding zich in het waterig aftreksel der indigobladeren bevindt is nog niet met zekerheid uitgemaakt. Het heeft een duidelijk zure reactie [1]) en vertoont zeer fraai de zoogenaamde indicaanreactie als men het met zoutzuur, chloroform en lucht schudt.

Het filtraat van het met een overmaat van loodacetaatoplossing behandelde uittreksel geeft met ammoniakoplossing een, door SCHUNCK als karakteristiek voor indicaan opgegeven, geel praecipitaat [2]).

[1]) Dat het aftreksel der indigobladeren zuur is laat zich zeer gemakkelijk aantoonen door het in eene door kali rood gekleurde oplossing van phenolphtaleine te brengen. De reactie gelukt ook met eene blauwe lakmoesoplossing (noot van 1892).

[2]) Later heb ik gevonden dat een aftreksel van bladeren der *Indigofera galegoïdes*, die een amygdalineachtige stof bevatten, een eveneens geel gekleurd praecipitaat geeft, waaraan het glucoside echter geen deel heeft.

Daar indigowit in zure vloeistoffen onoplosbaar heet, is het niet zeer waarschijnlijk, dat die stof in het waterig aftreksel der indigobladeren aanwezig zal zijn. Eene verdunde oplossing van indigowit in kalkwater gedraagt zich dan ook in vele opzichten geheel anders dan het uittreksel.

Trekt men de indigobladeren met verdund azijnzuur (1°/0) in plaats van met water uit, dan geeft het uittreksel met lucht geschud, vooral als men ammoniak toevoegt, eveneens rijkelijk indigoblauw."

Volgens den Heer v. LOOKEREN CAMPAGNE [1]) heeft de bij het z.g. fermenteeren ontstaande vloeistof een alkalische reactie en bevat zij indigowit in oplossing. In het Jaarverslag van 's Lands Plantentuin over 1893 vindt men o. m. het volgende medegedeeld.

„De door het uittrekken gedurende een 7-tal uren van indigobladeren met water verkregen vloeistof is nog een onderwerp van onderzoek geweest van welks resultaten hier slechts heel enkele worden aangestipt. De vloeistof bevat vrij of zeer los gebonden koolzuur [2]) in vrij groote hoeveelheid, dat zich niet alleen door verwarming, maar ook door een zuurstofvrijen gasstroom laat uitdrijven [3]).

De stof die bij oxydatie indigoblauw levert, kan men uit de uittrekvloeistof met behulp van chloroform uitschudden, zoowel zonder als bij toevoeging van azijnzuur. Verdampt men de chloroformoplossing, die een zwakke, licht geelgroene kleur heeft, door er een luchtstroom op te blazen, dan houdt men een residu over, dat een weinig groenachtig gekleurd is en in water gedeeltelijk oplost. De waterige oplossing (die prachtig fluoresceert) met lucht en ammoniak geschud, geeft onmiddellijk vorming van indigoblauw, dat ook ontstaat bij het staan aan de lucht en zeer snel bij verwarming.

Een aftreksel van bladeren van *Marsdenia tinctoria* (dat, ook tegenover lakmoes, zeer duidelijk zuur reageert) gedraagt zich geheel analoog. Het is nog niet gelukt de indigoblauw leverende stof in een voor analyse geschikten vorm te verkrijgen, noch ook om er gekristalliseerde derivaten uit te bereiden."

Het feit, dat door verdunde organische zuren eveneens de indigo leverende stof uit de bladeren ontstaat vonden de H.H. v. LOOKEREN CAMPAGNE en VAN DER VEEN in 1895 [4]) bevestigd; niettegenstaande

---

[1]) Verslag omtrent onderzoekingen over Indigo (1893). blz. 16.

[2]) Leidt men in eene oplossing van indigowit in kalkwater zooveel koolzuurgas, dat de kalk in bicarbonaat omgezet is, dan scheidt zich al het indigo af en in het filtraat ontstaat met lucht en ammoniak geen indigoblauw meer. (noot van 1893).

[3]) Indien men den gasstroom langen tijd door de vloeistof laat gaan, doet men goed hem met chloroformdamp te bezwangeren om levende organismen die wellicht tijdens de proef koolzuur zouden kunnen geven, onwerkzaam te maken. (noot van 1893).

[4]) Landwirtsch. Versuchs-Stationen XLVI S. 249.

de oplosbaarheid in zuren werd zij toch voor indigowit gehouden. De oplosbaarheid van het indigowit in de extractievloeistof werd door deze onderzoekers verklaard door het vormen van een losse verbinding met stoffen die bij de oxydatie indigorood en indigobruin leveren. De gemakkelijke oxydeerbaarheid der met chloroform uitgetrokken stof in tegenwoordigheid van minerale zuren of van alkalicarbonaten toont, volgens dezelfde onderzoekers aan, dat men niet met indoxyl te doen heeft.

In 1897 werden door mij de eenigen tijd gestaakte onderzoekingen weer opgevat en in het Verslag van dat jaar vindt men 't volgende vermeld:

„Plaatst men Indigobladeren (Guatemala- of Natal-) of bladeren van *Marsdenia tinctoria* in een atmosfeer van chloroform en koolzuurgas, dan behouden zij hun groene kleur. Brengt men ze na eenigen tijd met de lucht in aanraking, dan kleuren ze zich snel blauwachtig als een bewijs, dat in de gedoode bladeren het indicaan, vermoedelijk in oplossing uit de cellen getreden, gesplitst was geworden.

De aanwezigheid van een oplosbaar — het glucoside splitsend — enzym is tot nu toe niet met zekerheid aangetoond [1]). Ook de hier aangewende talrijke pogingen om zulk een oplosbaar lichaam af te scheiden gaven alsnog geen resultaat. Daarentegen gelukte het om aan te toonen dat de bladeren òf zulk een stof bevatten, maar zoo sterk vastgehouden dat ze practisch onoplosbaar mag heeten, dan wel dat zij een onoplosbare verbinding voeren, die het vermogen heeft op een indicaanoplossing splitsend te werken, zoodat de bij oxydatie indigoleverende stof vrijkomt.

Neemt men bijv. indigobladeren en laat deze gedurende 7 uren in aanraking met water en verdringt men dan de sherry kleurige vloeistof — die het splitsingsproduct, dat bij oxydatie indigo levert, bevat — door gedistilleerd, chloroformhoudend water en herhaalt men deze bewerking eenige malen, dan geeft ten slotte de verdrongen vloeistof geen indigo meer. Wascht men daarop de uitgetrokken bladeren eerst nog eenige malen met chloroformhoudend water en brengt ze vervolgens in aanraking met eene indicaanoplossing [2]) waarbij ook

---

[1]) VAN LOOKEREN CAMPAGNE, Verslag omtrent onderzoekingen over Indigo, blz. 13 stelde zich met een, bij zulk soort van onderzoekingen minder gebruikelijk, „bewijs uit het ongerijmde" voorloopig tevreden.

[2]) Zulk een indicaanoplossing werd volgens ALVAREZ (C. R. 105, p. 287) bereid door indigobladeren bij kleine hoeveelheden in kokend water te brengen. Door quantitatieve bepalingen werd aangetoond dat bij korten duur van aanraking de ontleding van het indicaan zeer gering is. De Heer LOHMANN, assistent voor de theeonderzoekingen, vond dat zulk een indicaanoplossing — in overeenstemming met oude,

weer chloroform gevoegd is, dan geeft deze, na een paar uur staan, met lucht geschud een rijkelijke afscheiding van indigo. Wascht men de bladeren nu weer overvloedig uit, dan blijken zij nog in staat een gesteriliseerde indicaanoplossing te splitsen. Dit is met dezelfde bladeren, zelfs als ze meer dan een maand met water (waarbij chloroform) in aanraking geweest zijn, verscheidene malen te herhalen.

Men kan de uitgeloogde bladeren boven zwavelzuur drogen zonder dat ze die eigenschap verliezen.

Ook na uittrekken der versche bladeren met aether, alcohol, aceton of chloroform blijft de eigenschap om een indicaanoplossing na een uur te splitsen bestaan.

Door behandeling der aldus uitgetrokken bladeren met verdunde zuren of basen, dan wel met glycerine, gelukte het tot nu toe niet de indicaansplitsende stof in oplossing te krijgen. Met behulp van uitgetrokken bladeren van de *Indigofera galegoïdes* gelukt de splitsing niet, evenmin met eenige andere bladsoorten waarmede proeven gedaan werden, zoodat 't een eigenschap schijnt, specifiek voor sommige indigoleverende planten. Deze onderzoekingen, die slechts langzaam vorderen, worden voortgezet evenals die van de bij oxydatie indigo leverende stof, welke zich ook met tetrachloorkoolstof laat uitschudden.

Eindelijk vindt men in het onlangs verschenen verslag over 1898 opgeteekend:

„Onderzoekingen naar de samenstelling en de eigenschappen van eene roode verbinding, die bij het afdistilleeren der chloroformoplossing van het indigoleverende vloeibare splitsingsproduct van indicaan uit Indigofera's ontstaat, vorderden slechts weinig door gebrek aan tijd. MARCHLEWSKI en RADCLIFFE (Chem. Centralbl. 1898 II S. 204), houden het indicaan voor het glucoside van indoxyl. De eigenschappen van het (bij oxydatie) indigoleverende splitsingsproduct, waarvan vroeger hier de niet-identiteit met indigowit werd aangetoond, stemmen voor een deel wel met die van indoxyl overeen. Daar de Heer HAZEWINKEL, Directeur van het proefstation te Klaten zich met het onderzoek der indigo-leverende stof bezig houdt, heb ik deze zaak niet verder vervolgd".

---

vage opgaven, dat indicaan door enzymen gesplitst wordt — met emulsine en lucht in aanraking gebracht indigoblauw levert. De in het laboratorium aanwezige praeparaten van emulsine waren in water niet oplosbaar. Inmiddels bleek uit een publicatie van het Indigo-proefstation te Klaten, dat de Heer HAZEWINKEL experimenteert met oplosbare enzymen bij de indigobereiding, daarom is deze waarneming niet verder vervolgd (noot van 1897).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 53 (vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. E. VAN EVERDINGEN JR., *„Het verschijnsel van* HALL *en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen.”* I (vervolg).

5. In het Verslag van de Vergadering van 28 October 1899, p. 221, werd de verwachting uitgesproken dat de meting van het verschijnsel van HALL bij het kookpunt van vloeibare zuurstof de vraag, of dit verschijnsel in bismuth bij lage temperatuur een maximum vertoont, meer beslist zou beantwoorden. Deze meting is thans verricht, zij het voorloopig slechts voor één veldsterkte, en het antwoord luidt inderdaad beslist ontkennend, zooals zal blijken uit § 7.

6. *Het bad van vloeibare zuurstof.* Voor het afschenken van de vloeibare zuurstof is gebruik gemaakt van het vat zonder vacuumwand, beschreven en afgebeeld in § 2 van deze mededeeling, doch voor dit doel eenigszins gewijzigd in den geest van den cryostaat van Prof. KAMERLINGH ONNES [1]). Behalve dat namelijk het houten bakje *a* en het wijde deel der glazen buis *d* verhoogd zijn, is een dubbele mantel aangebracht voor het afvoeren van de koude dampen, die op deze wijze de vloeistof beschutten tegen te grooten warmtetoevoer. Bovendien werden kijkglazen aangebracht om het afschenken te kunnen overzien.

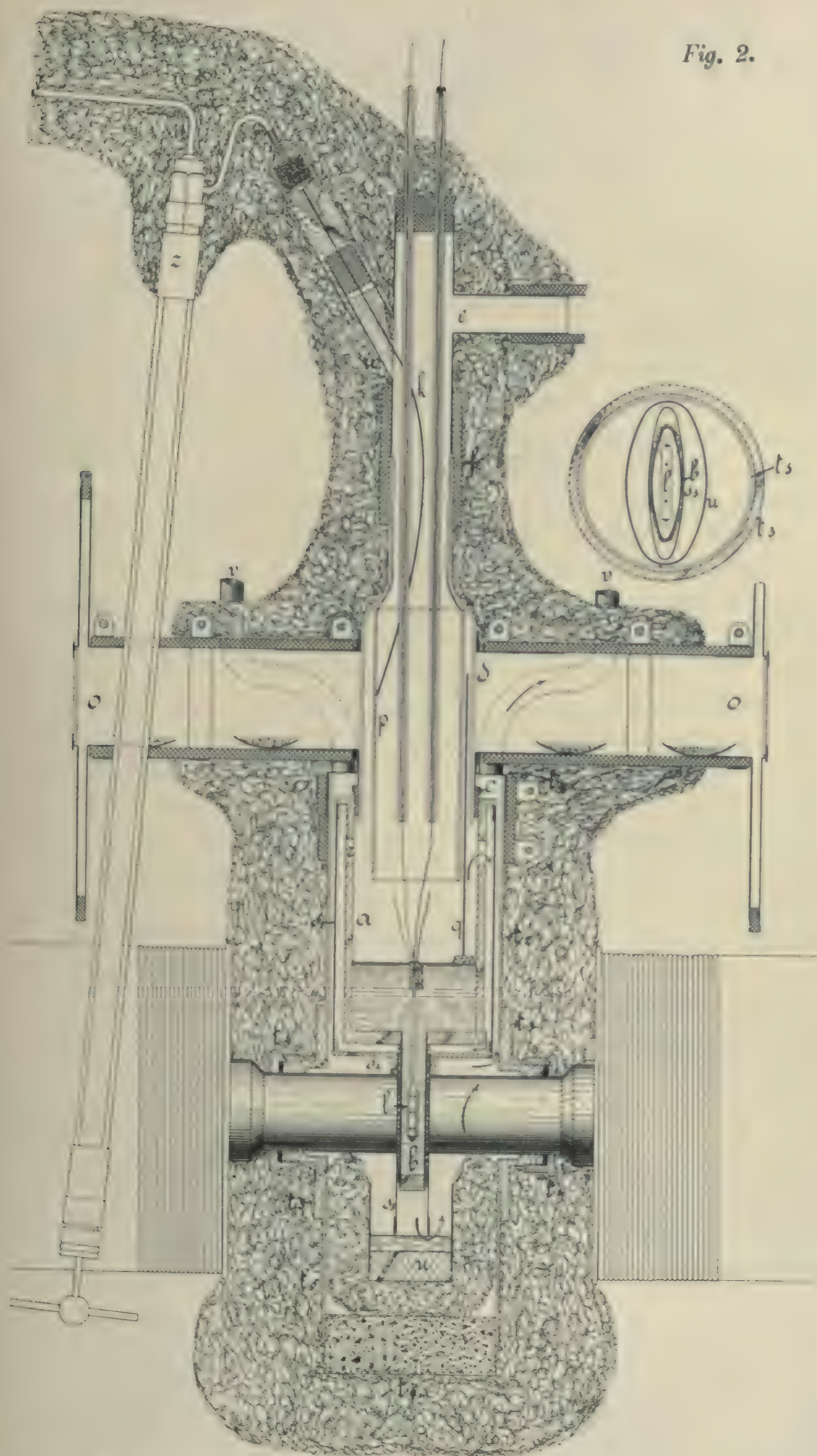
De geheele toestel is nu voorgesteld in fig. 2, terwijl fig. 1 kan dienen tot verdere toelichting. Het verhoogde houten bakje *a*, het papieren bakje *b*, de caoutchoucring *c*, de glazen buis *d*, het T-stuk *e*, de caoutchouc buis *f* en de plaatjesdrager *l* zijn reeds in § 2 van deze mededeeling besproken. De stalen capillair *k* is thans door een schuin zijbuisje *w* het T-stuk binnengevoerd, waarvan hij door hout en caoutchouc geheel geisoleerd is, terwijl de horizontale zijbuis thans naar een onder kwik uitkomende veiligheidsbuis voert. De toevoer van vloeibare zuurstof uit de zuurstofspiraal in de ethyleen kookflesch [2]) kan door de kraan [3]) *z* met langen houten steel afgesloten worden; alvorens in de capillair te komen passeert de vloeistof een filtertje. Het buisje *k* mondt uit

---

[1]) Zie Mededeeling N°. 51, Veslag der Vergadering 30 Sept. '99. p. 126 . Comm N°. 51, p. 8.

[2]) Verslag der Vergadering 29 Dec. '94, p. 172. Comm. N°. 14, p. 17.

[3]) Zie Mededeeling N°. 51. Verslag der Vergadering 30 Sept. '99, p. 129, Comm. N°. 51, p.


Fig. 2.

tegenover de kijkglazen [1]) *o*, welke met een koperen huls en lak op de buis *d* zijn bevestigd; de vloeistofstraal treft een straalvanger [2]) *p*, welke met vioolsnaren aan *d* is opgehangen, en spreidt zich waaiervormig over deze buis uit. Ten einde den stand van de vloeistof in *a* zichtbaar te maken is in dit bakje een drijver *q* geplaatst, welks steel uitkomt op de hoogte der kijkglazen.

De koude dampen verlaten het bakje *a* door de openingen *r* (zes in getal) en stroomen naar beneden in de ringvormige ruimte tusschen *a* en *b* aan den eenen, en den mantel s_1—s_3 aan den anderen kant. s_1 is een cirkelvormige cylinder van geperst papier, aan den rand van *a* bevestigd, s_2 een houten bodem met ovale opening, waarin een ovale cylinder s_3 van papier is geplakt, die in 't midden slechts weinig wijder is dan *b*, aan de kanten echter voldoende ruimte laat voor den uitstroomenden damp [3]). Deze stijgt vervolgens op in de ruimte afgesloten door den mantel $t_1 \ldots t_6$. t_1 is een rood-koperen rand, verbonden met de huls van de kijkglazen, die past op den glazen cylinder t_2 en daaraan met een caoutchouc buis en trekbanden verbonden wordt. t_3 is een houten cylinder met openingen voorzien van flenzen om de poolstukken door te laten; sluiting wordt hier verkregen met behulp van een leeren pakking, die wordt aangedrukt door de houten moeren t_4. t_5 is weer een glazen cylinder en t_6 een kurken stop. Ten einde de koude dampen niet onmiddellijk tegen den bodem te laten aanstroomen en warmtetoevoer van beneden te verminderen is onder en om s_3 nog het bakje *u*, van geperst papier met houten bodem, geplaatst. De overblijvende ruimte beneden de poolstukken is met wol opgevuld. In den rand t_1 zijn zes openingen gelaten, toegang gevende tot koperen buizen *v*, waarvan vier de gasvormige zuurstof afvoeren en twee met een stop gesloten zijn en als veiligheidsinrichting dienst doen.

Om tusschen de klossen van den electromagneet ruimte te krijgen voor deze mantels was het noodig, de poolstukken aanmerkelijk te verlengen. Bij zwakke magnetisatie-stroomen werd hierdoor de veldsterkte niet veel verminderd; bij sterke stroomen was het verlies belangrijk.

Gedurende de proef waren alle deelen van den toestel behalve de kijkglazen in wol gehuld. Het bakje *a* werd geheel met vloeibare zuurstof gevuld, zelfs werd tot meerdere zekerheid met afschenken voortgegaan tot een aanmerkelijke hoeveelheid vloeistof door de

---

[1]) Zie aldaar p. 130. Comm. N°. 51, p. 10.

[2]) Zie aldaar p. 127, glas *C*. Comm. N°. 51, p. 5.

[3]) Zie de doorsnede, in de figuur rechts van *e* geteekend.

openingen r naar beneden was gestroomd en zich in u had verzameld. De toestel heeft zich hierbij goed gehouden, en vooral het geperste papier is een zeer geschikt materiaal voor dit doel gebleken.

7. *Het* HALL-*effect bij het kookpunt van vloeibare zuurstof.* Voor den coëfficient R van HALL werd in een magneetveld van 4400 C. G. S. eenheden gevonden de waarde **41,4**. Het product RM is dus **182000**.

Vooraf was, bij een temperatuur van 10°, voor R gevonden 11,0. Dit stemt niet geheel overeen met de waarde 10,15, welke men door interpolatie voor de veldsterkte 4400 en de temperatuur 10° uit de in § 3 dezer mededeeling gegeven tabel kan afleiden. Onlangs is door PERROT [1]) opgemerkt, dat de thermo-electrische constanten van kristallijn bismuth onregelmatige veranderingen met den tijd vertoonden, die hij eerst geneigd was aan den invloed van herhaaldelijk verwarmen en afkoelen toe te schrijven, wat later [2]) bleek niet het geval te zijn. Om na te gaan, of bij de sterke afkoeling die bij mijn proeven voorkwam misschien wel iets dergelijks gebeurde, heb ik kort na de proefneming in vloeibare zuurstof opnieuw bij 10° den coëfficient R bepaald en 11,1 gevonden. Het verschil met de onmiddellijk voor de proef bepaalde R, 11,0 is te gering om er beteekenis aan te hechten. Daar mij vroeger bij electrolytisch bismuth evenmin voortgaande veranderingen met den tijd zijn opgevallen, geloof ik het verschil tusschen de thans en de vroeger gevonden waarden eerder te moeten toeschrijven aan een onzekerheid in de kennis van den weerstand in de geleiding van den HALL-stroom [3]), die voor de berekening van R noodig is. Daar namelijk de veranderlijkheid van dien weerstand eerst later gebleken is, werd bij de eerste bepalingen van § 3 de weerstand niet gedurende de proef zelf gemeten. Bij de thans medegedeelde bepalingen werd de weerstand tweemaal gedurende de proef gemeten en constant gevonden. We houden ons daarom voor 10° aan de waarde 11,0.

De waarde bij — 90° voor een magneetveld van 4400 C. G. S. eenheden 17,1 (door interpolatie bepaald) is om dezelfde reden niet geheel zeker.

Dit doet echter weinig af aan de waarde van het volgende overzicht, waarin we behalve de absolute temperaturen T en de bijbehoo-

---

[1]) Arch. d. Sc. phys. et nat. (4) 6 p. 105 en 229, 1898.

[2]) " " " " " " (4) 7 p. 149, 1899.

[3]) Zie § 8.

rende waarden van R ter vergelijking ook opgeven de waarden $\frac{C}{T}$, waarbij C zoo gekozen wordt dat de waarde bij 10° C. gelijk is aan 11,0, en verder de waarden $C'r$, waarin r den weerstand van electrolytisch bismuth in een veld van 4400 C.G.S. eenheden voorstelt, afgeleid uit waarnemingen van FLEMING en DEWAR [1]), terwijl met behulp van C' de waarde bij 10° C. eveneens op 11,0 is gebracht.

T_{abs}	R	$\frac{C}{T}$	$C'r$
283	11,0	11,0	11,0
183	17,1	17,0	12,7
91	41,4	34,2	22,2

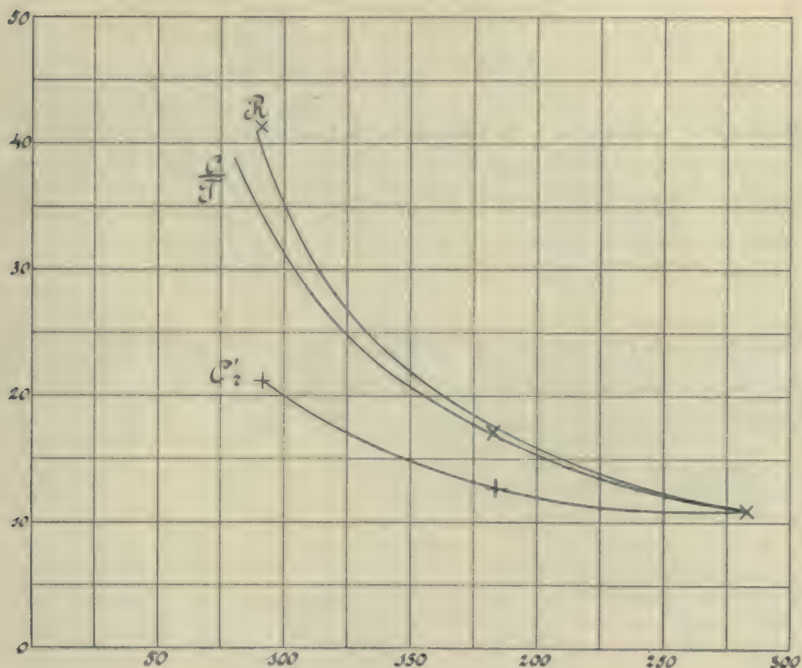


Fig. 3.

In fig. 3 zijn deze getallen grafisch voorgesteld. Gelijk men ziet is de toename van den HALL-coëfficient veel sterker dan die van

[1]) Proc. Roy. Soc. 60 p. 73, 1896.

den weerstand en nog iets sterker dan de toename van $\frac{C}{T}$. Van een naderen tot een maximum is dus niets te bespeuren.

Om een beter begrip te geven van de beteekenis van een HALL-coëfficient 41,4 berekenen wij den tangens van den hoek waarover de equipotentiaallijnen bij deze proef gedraaid waren. Daartoe is noodig de kennis van den weerstand van het bismuth bij — 182° in het magneetveld. Daar deze nog niet voor dit plaatje gemeten is, nemen we er voorloopig de waarde volgens FLEMING en DEWAR voor, $2,46.10^5$. We vinden dan voor dien tangens **0,740**. Ter vergelijking volge hier een lijstje van de waarden van dienzelfden tangens bij eenige der metalen met de grootste HALL-coëfficienten, alles voor een magneetveld 4400.

Bismuth	— 0,740
Nikkel	— 0,083
Antimonium	+ 0,021
Tellurium	+ 0,017
IJzer	+ 0,004

Daar men veilig kan aannemen, dat nimmer het verschijnsel van HALL is waargenomen in een veld, sterker dan 20.000 C. G. S. eenheden, blijkt hieruit dat de waarde 0,740 tevens de grootste is, die ooit is voorgekomen.

Voor de boekerij wordt aangeboden door den Heer HOEK : „Neuere Lachs- und Maifisch-Studiën" (Sonderabdruck aus: Tijdschrift der Nederl. dierkundige Vereeniging (2). Dl. VI.)

De vergadering wordt gesloten.

(10 Januari 1900.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 Januari 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren SCHOUTE en HAMBURGER hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd waren de vergadering bij te wonen.

Is ingekomen een schrijven van Mevrouw de Weduwe J. W. Gunning—Pierson, kennis gevende van het overlijden van haren echtgenoot, wijlen het rustend lid der Akademie

Dr. JAN WILLEM GUNNING.

In dat bericht werd medegedeeld het verlangen van den overledene, dat van hem geen levensbericht in de Kon. Akademie zal worden gegeven.

De Voorzitter, dezen wensch eerbiedigende zegt het volgende :

Aan den wensch van ons medelid, die ons na eene langdurige ziekte is ontvallen, zullen wij geheel voldoen en dus ook thans niet vermelden, wat Gunning op wetenschappelijk gebied heeft gewerkt.

De herinnering aan dien vruchtbaren arbeid blijft echter bewaard in zijne talrijke geschriften en vooral in hetgeen hij gedaan heeft om op velerlei wijze de wetenschap dienstbaar te maken aan maatschappelijke belangen, die op de meest gelukkige wijze door hem werden bevorderd.

Evenals al degenen, die het voorrecht hadden Gunning te kennen, zullen ook wij zijn nagedachtenis in eere houden.

Het schrijven van Mevr. Gunning is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Verder is ingekomen eene circulaire van het XIIIe Congrès international de Médecine 29 Augustus 1900 te Parijs te houden, inhoudende den wensch dat de Akademie zich bij dit Congres zal doen vertegenwoordigen. De Voorzitter noodigt de medische leden der Afdeeling uit, te overwegen of één van hen zich daartoe kan beschikbaar stellen.

De Secretaris deelt mede, dat na afloop der vorige vergadering de Heer STOKVIS zich alsnog heeft beschikbaar gesteld om naar Berlijn te worden afgevaardigd. De Voorzitter verzoekt daarop den Heer STOKVIS om, in overleg met één daartoe door de Letterkundige Afdeeling te benoemen lid, den gelukwensch op te stellen die aan de Berlijnsche Akademie bij deze feestviering zal worden aangeboden.

Aardkunde. — De Heer VAN DIESEN brengt het Jaarverslag uit van de Commissie voor Geologisch onderzoek van Nederland.

In het afgeloopen jaar 1899 mocht uwe Commissie op nieuw, uit de aan de Akademie verleende toelage, de werkzaamheden steunen, waardoor de Heeren J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK, H. VAN CAPPELLE en J. LORIÉ de geologische kennis van ons land hebben getracht uit te breiden.

Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK heeft zijn vroeger onderzoek van de omstreken van Markelo [1]) door nieuwe boringen getoetst en uitgebreid. Een tiental studenten der Polytechnische School heeft daarbij belangeloos de behulpzame hand geboden. Het aantal boringen is belangrijk grooter geweest dan vroeger, en een uitgestrekter terrein is gekaarteerd geworden. Dit strekte zich zuidwaarts tot aan de Schipbeek uit. Tot aan Diepenheim werden de veenvorming in het gebied van de Lindebeek en de diluviale eilandjes in het Alluvium afgebakend. In het N.W. werden Kraaienbelt, Dorpsenk en Markelerberg onderzocht. Bewesten de Kraaienbelt werd Keileem aangeboord.

In den zomer van 1900 hoopt Prof. S. v. D. K. dit onderzoek voort te zetten, ten einde de nog ontbrekende mazen in het kaarteeringsnet in te vullen, en vervolgens eene verhandeling over het geheele onderzoek te kunnen aanbieden.

---

[1]) Zie Mededeelingen der Commissie No. 3: *Proeve van geologische Kaarteering in de omstreken van Markelo*, uitgevoerd in 1891. Versl. en Meded. der K. Akad. v. W. IX. 131 1892).

Dr. H. VAN CAPPELLE heeft zich in den afgeloopen zomer bezig-gehouden met het onderzoek van de loessbedekking, die hij langs den rand van het Veluwe-plateau op het oudere Diluvium van Arnhem tot Dieren, en van Arnhem tot Oosterbeek heeft aangetroffen. Hij heeft die als een uitlooper van het Loessterrein der Rhijnstreken leeren kennen. Ook in de omstreken van Nijmegen heeft hij een dergelijken Zavelbodem aangetroffen, en eenen samenhang met het Limburgsche Loess kunnen aanwijzen. Een verslag van dit onderzoek heeft Dr. v. C. reeds der Akademie aangeboden, in hare Novembervergadering. Het werd in de Decembervergadering door de Heeren MARTIN en BEHRENS gunstig beoordeeld en zal weldra als Mededeeling No. 27 in het licht verschijnen.

Van Dr. J. LORIÉ zijn in 1899 twee Verhandelingen, als nr. 25 en 26 der Mededeelingen omtrent de Geologie van Nederland, in de werken der Akademie opgenomen. De eerste: *Beschrijving van eenige nieuwe Grondboringen*, is reeds in ons vorige Jaarverslag vermeld. De tweede handelt over: *Onze brakke, ijzerhoudende en alkalische Bodemwateren.*

In dit jaar ontving uwe Commissie geenerlei berichten omtrent graafwerk of boringen, die tot Geologisch onderzoek aanleiding konden geven. Wij hopen en vertrouwen dat, mochten er in het nu aangevangen jaar van Rijkswege boringen en terrein-insnijdingen uitgevoerd worden, de Heeren Hoofdingenieurs van den Waterstaat, overeenkomstig de opdracht door den Minister van Waterstaat hun vroeger gegeven, niet zullen verzuimen ons daarvan te doen kennis dragen.

Aan de Commissie tot voorziening van drinkwater in de stelling Amsterdam hebben wij een schriftelijk verzoek gericht, om de aardmonsters, bij de boringen verzameld welke die Commissie heeft doen uitvoeren, ter beschikking te stellen van Dr. LORIÉ, die ons zijnen wensch had te kennen gegeven om ze te onderzoeken. Ons verzoek is ingewilligd, en Dr. LORIÉ heeft bevonden dat van de ruim 30 boringen een aantal zoo zeer met elkander overeenkwamen, dat hij zich tot het onderzoek van enkele heeft kunnen bepalen. De beschrijving van deze, en tevens van boringen aan de Bildt en te Gouda, zien wij van Dr. LORIÉ eerlang te gemoet.

Wij hebben de eer aan de Akademie voor te stellen om haren dank te betuigen aan de Heeren VAN CAPPELLE, SCHROEDER VAN DER KOLK en LORIÉ voor hunne belanglooze medewerking, en om

aan den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid voor het jaar 1901 de gewone toelage van *f* 500 aan te vragen.

VAN DIESEN.
K. MARTIN.
J. M. VAN BEMMELEN.
Secretaris.

De conclusiën van het verslag 1º om den medewerkers dank te betuigen voor hunne medewerking, 2º om aan den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid het gewone jaarlijksche subsidie aan te vragen en 3º om te verzoeken dat de aanschrijving aan H.H. Hoofdingenieurs van den Waterstaat om mededeelingen te verkrijgen van gedane grondboringen en terreininsnijdingen nog eens in herinnering gebracht worde, worden goedgekeurd.

Bibliographie. — De Heer KORTEWEG brengt het volgende verslag uit namens de Commissie benoemd om de verzameling handschriften en bescheiden afkomstig van den Hoogleeraar J. H. VAN SWINDEN en aanwezig bij de Kon. Akademie te onderzoeken en te inventariseeren.

De Commissie tot onderzoek en inventarisatie der handschriften van den Hoogleeraar VAN SWINDEN benoemd in uwe vergadering van 28 Januari 1899, is eindelijk in staat U rapport uit te brengen omtrent het door haar verrichte werk. De oorzaak der late indiening van dit rapport is gelegen in den omvang der taak. Ten einde deze eenigermate te beperken, heeft zij zich in hoofdzaak bepaald tot eene behoorlijke ordening en inventarisatie der talrijke bescheiden. Deze zijn thans verdeeld naar den aard van hun inhoud over een 34-tal portefeuilles van welke de meeste weder nader in convoluten zijn ingedeeld. Met het onderzoek van dien inhoud heeft de Commissie zich overigens niet verder beziggehouden dan noodig was om tot eene goede en stelselmatige indeeling te geraken.

Eene diepergaande studie meende zij niet op haar weg gelegen te zijn. Deze zal moeten worden overgelaten aan hen die zich daartoe uit belangstelling voor den persoon van VAN SWINDEN of voor de behandelde onderwerpen gedrongen mochten gevoelen. Als resultaat van haar arbeid wenscht zij dan ook hoofdzakelijk beschouwd te zien de gespecificeerde inventaris, die zij de eer heeft hierbij aan uwe Afdeeling aan te bieden en welke zij voorstelt thans als bijlage tot dit rapport in het Verslag der Vergaderingen en later, al of niet

bekort in den Catalogus der Boekerij, aan welks stelsel zij zooveel mogelijk aansluit, op te nemen.

Terwijl de Commissie wellicht met deze mededeelingen zoude kunnen volstaan, acht zij het toch wenschelijk, onder de reserve welke de oppervlakkigheid van haar onderzoek noodig maakt, de aandacht te vestigen op enkele zaken, waaraan haars inziens deze verzameling voornamelijk hare belangrijkheid ontleent.

Afgezien dan van het *algemeene* belang dat haar eigen is, omdat zij nader doet kennen de wijze van arbeiden, den omvang van de kennis en de werkzaamheid en enkele levensbijzonderheden van een man als VAN SWINDEN, die, al moge hij niet behoord hebben tot de weinigen die zich door de oorspronkelijkheid hunner denkbeelden of het gewicht hunner ontdekkingen eene ruime en blijvende plaats in de geschiedenis der wetenschap verzekerd hebben, toch zonder twijfel door zijne groote kennis en scherpzinnigheid en zijne onvermoeide en doeltreffende werkzaamheid op verschillend gebied voor zijne tijdgenooten in en ook buiten zijn vaderland een man van beteekenis is geweest, afgezien daarvan, hebben wij dan in de eerste plaats te wijzen op dat gedeelte der verzameling bijeengebracht onder n⁰ CCC hetwelk betrekking heeft op de INVOERING VAN HET „METRIEKE STELSEL VAN MATEN EN GEWICHTEN".

Voor hem die nauwkeurig de geschiedenis wil leeren kennen van dit stelsel, vanaf het bijeenkomen te Parijs in 1798 der internationale commissie in welker midden VAN SWINDEN, zooals bekend is, eene belangrijke rol heeft gespeeld tot en met de invoering ervan in Nederland en de moeilijkheden en overleggingen, waartoe die invoering in den eersten tijd aldaar aanleiding gaf, is de kennisname van dit gedeelte stellig onmisbaar. Hij zal er tevens tal van inlichtingen vinden omtrent de vroeger in Nederland bestaan hebbende toestanden op het gebied der maten en gewichten, het ijkwezen enz.; vooral geldt dit voor de gemeente Amsterdam, waarom wij dan ook de groote menigte stukken welke op die gemeente betrekking hebben, in eene afzonderlijke portefeuille CCC^{F} vereenigd hebben.

Zeer in het bijzonder wenschen wij hier bovendien te wijzen op een handschrift behoorende tot de door de Akademie in 1898 aangekochte stukken. Dit handschrift, voorkomende in Portefeuille CCC^{A}, waarvan enkele extracten reeds zijn afgedrukt in het 3e deel van DELAMBRE's „Base du système métrique décimal" p. 434, bevat geregelde en vrij uitvoerige aanteekeningen van VAN SWINDEN omtrent alle door hem bijgewoonde conferenties der „Commission des poids et mesures" en van de subcommissies uit haar midden waarvan hij deel uitmaakte. De uitgave van deze aanteekeningen zoude er zeker

toe bijdragen de „histoire intime" dezer Commissie waarin mannen als LAPLACE, LEGENDRE, DELAMBRE en MÉCHAIN zitting hadden en het aandeel dat elk harer leden in hare werkzaamheden genomen heeft, beter te doen kennen. Zij schijnt ons daarom wel gewenscht.

Van bijna gelijken omvang, zoo al niet van hetzelfde belang, is dat gedeelte der verzameling gebracht onder n⁰ CCCI, hetwelk op „MAGNETISME EN ELECTRICITEIT" betrekking heeft. Zooals men weet is het aan *deze* onderdeelen der natuurkunde, dat VAN SWINDEN zijne beste krachten heeft gewijd. In tweederlei richting is hij hier werkzaam geweest. Beide, het onderzoek van het aardmagnetisme en de meer algemeene onderzoekingen, waaronder de welbekende helaas met weinig uitslag bekroonde pogingen om langs experimenteelen weg een verband tusschen magnetisme en electriciteit op te sporen, zijn hier door talrijke stukken vertegenwoordigd. Daarnaast vindt men historische aanteekeningen en collegedictaten.

Van slechts weinig minder omvang zijn de onder n⁰ CCCII ingedeelde papieren over METEOROLOGIE EN NOORDERLICHT.

De acht portefeuilles dezer afdeeling bevatten een groot aantal meteorologische waarnemingen die voor het grootste deel door VAN SWINDEN in zijne geschriften verwerkt zijn. Dit is niet het geval met de waarnemingen over het noorderlicht, daar VAN SWINDEN's plan om een vervolg te geven op DE MAIRAN's „Traité de l'aurore boréale" niet is uitgevoerd. Misschien zouden de hier samengebrachte bescheiden nog diensten kunnen bewijzen bij historische nasporingen over het noorderlicht.

Naast de onder deze drie hoofdafdeelingen bijeengebrachte handschriften, welke te zamen verreweg het grootste gedeelte der verzameling uitmaken, bevat deze nog andere stukken evenmin gering in aantal, die door ons over de volgende afdeelingen werden verdeeld: CCCIII WISKUNDE, WAARSCHIJNLIJKHEIDSREKENING EN BEVOLKINGSSTATISTIEK; CCCIV MECHANICA, ASTRONOMIE, GEOGRAPHIE, TECHNISCHE ZAKEN; CCCV VARIA VAN NATUURWETENSCHAPPELIJKEN AARD CCCVI VARIA VAN VERSCHILLENDEN, NIET NATUURWETENSCHAPPELIJKEN AARD.

Hoewel deze stukken treffende blijken geven van de veelzijdigheid van VAN SWINDEN's kennis en werkzaamheid, zijn zij toch over het algemeen in belangrijkheid niet met de straks genoemde op ééne lijn te stellen. Wij wijzen daarom slechts op de volgende zaken, die ons van eenig meerder gewicht schijnen:

1°. Op de papieren betreffende de bevolkingsstatistiek van Amsterdam en de onuitgegeven verhandeling, getiteld : „*Meditationes de curva mortalitatis, vitâ mediâ, numero incolarum ac methodo ea probabiliter et rite determinandi*", aanwezig in portefeuille CCCIII[B].

2°. Op de correspondentie met J. P. VAN CAPELLE over diens vertaling van, en commentaar op „*Aristoteles' Mechanica*" en op de onuitgegeven voortzetting der van zooveel belezenheid getuigende „*Positiones physicae*" in portefeuille CCCIV[A].

3°. Op een bundel papieren van staatkundigen aard loopende over de jaren 1795 tot 1801 en betrekking hebbende op VAN SWINDEN's lidmaatschap van het „Vertegenwoordigend Ligchaam en het Uitvoerend Bewind der Bataafsche Republiek" en op eene talrijke verzameling stukken betreffende de geschiedenis van het Protestantisme in Frankrijk (portefeuille CCCVI[A]).

Ten slotte wenschen wij nog mede te deelen, dat in de verzameling, behalve een vrij groot aantal aan VAN SWINDEN gerichte brieven van verschillende personen in binnen- en buitenland, ook uitvoeriger manuscripten van anderen dan van VAN SWINDEN voorkomen. Zoo in portefeuille CCCI[F] van LE SAGE en LAMBERT, in CCCII[F] van FATIO DE DUILLIER, DE L'ISLE en CHARLES CHAIS, in CCCII[F] en CCCII[H] van Mr. JOSIAS ECKHART, in CCCIV[A] van C. L. BRUNINGS, in CCCIV[B] van den Enschedeeschen eclipsenberekenaar LAMBERTUS NIEUWENHUIS, van HORTENSIUS en van Generaal KRAYENHOFF, in CCCIV[C] waterstaatkundige beschouwingen van den Hoogleeraar YPEY en anderen; eindelijk in CCCVI[B] handschriften van letterkundigen aard van VAN SWINDEN's broeder P. VAN SWINDEN en van zijn oom PETRUS TOLLOZAN.

Utrecht / *Amsterdam*, Januari 1900.

J. A. C. OUDEMANS.
D. J. KORTEWEG.
P. ZEEMAN.

F. HANDSCHRIFTEN BETEFFENDE OF AFKOMSTIG VAN DEN HOOGLEERAAR VAN SWINDEN.

CCC. MATEN, GEWICHTEN, MUNTEN.

CCC[A]. *Stukken* betreffende de eerste aanraking van VAN SWINDEN met de „Agence nationale des poids et mesures" te Parijs. Zijne zending naar Parijs ter deelname aan de vaststelling van de fundamentale eenheden der nieuwe maten en gewichten, zijn verblijf te

Parijs, zijne werkzaamheden aldaar en kort na terugkomst in Holland betrekkelijk de nieuwe maten en gewichten (Juni 1795—April 1801).

In deze portefeuille vindt men o.a. geregelde *aanteekeningen* (68 p.p.) omtrent de conferenties door v. SWINDEN te Parijs bijgewoond, beginnende met de eerste zitting van 28 Nov. 1798 en eindigende met die van 25 Juni 1799, in welke laatste aan VAN SWINDEN opgedragen werd een kort verslag over al de verrichte werkzaamheden uit te brengen. (Enkele extracten uit deze aanteekeningen zijn afgedrukt in het derde deel van DELAMBRE's „Base du système métrique décimal", Paris, Baudouin, Nov. 1810, aldaar p. 434. Het overige schijnt onuitgegeven en belangrijk).

Verschillende *memoriën* en *verslagen* ten deele afgedrukt in het zooeven aangehaalde werk van DELAMBRE.

Brieven van TRALLES, MÉCHAIN, DELAMBRE, LEGENDRE en LEFÈVRE GINEAU.

Tabellen, berekeningen, aanteekeningen, betrekking hebbende op de berekening, opgedragen aan v. SWINDEN, TRALLES, DELAMBRE en LEGENDRE van alle driehoeken, die gediend hebben bij de graadmeting ter vaststelling van de lengte van den Meter.

CCC^B. *Aanteekeningen* en *memoriën* betreffende onderzoekingen omtrent maten en gewichten, verricht door VAN SWINDEN ten deele te Parijs, ten deele in de eerste jaren na zijne terugkomst in Nederland.

CCC^C. *Stukken* betrekking hebbende op de invoering van het decimale stelsel van maten en gewichten in Nederland, de vergelijking der oude Nederlandsche maten met die van het nieuwe stelsel, het ijkwezen en de accijnzen, loopende over de jaren 1801—1810.

Hierbij vindt men o.a. de *notulen* der commissie tot het stelsel van maten en gewichten uit de eerste Klasse van het Instituut over 1809 en 1810 en een groot aantal *brieven* en *bescheiden* op de werkzaamheden van deze commissie en van de commissie voor de vergelijking der maten en gewichten van het Departement der Zuiderzee betrekking hebbende.

Verzamelstaten omtrent de in verschillende Nederlandsche gemeenten in gebruik zijnde maten en gewichten, enz.

CCC^D. *Stukken* van boven omschreven aard, loopende over de jaren 1811—1822.

Hierbij o.a. verschillende *rapporten*, waaronder dat van de commissie voor de vergelijking der maten en gewichten van het Departement der Zuiderzee, gedateerd 3 Nov. 1813, vergezeld van een uitvoerig „Tableau des anciennes mesures du Département du Zuiderzee comparées aux mesures métriques" en eene verzameling van gegevens, welke bij de samenstelling daarvan hebben gediend,

volgens de alphabetische volgorde der gemeenten. *Correspondentie* van den Minister van Binnenlandsche Zaken met de eerste Klasse van het Instituut en met VAN SWINDEN persoonlijk en andere correspondentie.

CCC^E^. (Bijlage). *Correspondentie* van de eerste Klasse van het Instituut met den Minister van Binnenlandsche Zaken en andere *stukken* op maten en gewichten betrekking hebbende, sedert het overlijden van VAN SWINDEN (9 Maart 1823) tot 1830.

CCC^F^. *Stukken* allen betrekking hebbende op de Amsterdamsche maten en gewichten, het ijkwezen, de accijnzen, enz. in die gemeente, loopende over de jaren 1751—1815..

Hierbij o.a. eene groote menigte *stukken* over de wijnroeijinge te Amsterdam.

CCC^G^. *Varia* omtrent maten, gewichten en munten.

Hierbij 1° een *opgave der stukken* betrekkelijk de maten en gewichten door het Instituut ontvangen van Mevrouw de Wed. VAN SWINDEN, 2°. eene verzameling van *aanteekeningen* en *stukken* door v. SWINDEN bijeengebracht omtrent oude (Grieksche, Romeinsche, enz.) en uitheemsche maten, gewichten en munten, 3°. *stukken* betrekkelijk de invoering van het decimale stelsel in Frankrijk en de voorgenomen hervormingen in het Engelsche en Amerikaansche stelsel van maten en gewichten, 4°. *herleidingstafels* en wettelijke bepalingen, op munten betrekking hebbende.

CCC^H^. Eene cartonnen doos, bevattende drukwerken betreffende maten, gewichten en munten.

Vele hiervan zijn thans in den catalogus van de bibliotheek opgenomen.

CCCI. MAGNETISME EN ELECTRICITEIT.

CCCI^A^. *Aanteekeningen*, *berekeningen*, *waarnemingen* betreffende onderzoekingen verricht door VAN SWINDEN over magneetnaalden, kompassen, variaties van declinatie en inclinatie.

Men vindt hierbij o.a. het in 1774 ingezonden *prijsantwoord* op de door de Acad. d. Sc. te Parijs uitgeschreven prijsvraag, met reçu van GRANDJEAN DE FOUCHY van 17 Juli 1774.

Verder *berekeningen* voor VAN SWINDEN's „Mémoire sur les Mouvements irréguliers de l'aiguille aimantée". (Zie Recueil de Mémoires sur l'Analogie entre l'Electricité et le Magnétisme. T. III, La Haye, 1784).

Brief van J. RIBOULLEAU.

Enkele proeven over ontlading van eene batterij door een magneetnaald.

Proeven over verandering van het draagvermogen van magneten met den tijd.

Het meeste schijnt uitgegeven of gebruikt.

CCI^B. *Tabellen* en *stukken* met waarnemingen van VAN SWINDEN en anderen over declinatie en inclinatie. Excerpten uit verhandelingen. Beschrijving van een inclinatorium en declinatorium door LENOIR.

In deze portefeuille komen o.a. dag- en uur-waarnemingen voor der declinatie verricht door v. SWINDEN in Leiden en 's Gravenhage van Juli 1775—Juni 1779. Verder waarnemingen door anderen te 's Gravenhage, Haarlem, Londen, Montmorenci, Sparendam, Utrecht, Rome uit verschillende jaren.

Alleen de resultaten dezer waarnemingen schijnen voor een groot deel in de „Recherches sur les Aiguilles aimantées" (Mém. de l'Ac. des sc. T. VIII, 1780) gepubliceerd te zijn.

Brief van 15 Febr. 1786 van den Cte. DE CARRIÈRE over de variaties van den magneetnaald.

CCCI^C. *Aanteekeningen* in chronologische volgorde (loopende tot 1777) omtrent de litteratuur over magnetisme. Alphabetische lijst der schrijvers.

CCCI^D. Alphabetisch geordende *aanteekeningen* uit oudere schrijvers die over magnetisme hebben gehandeld.

CCCI^E. *Verhandeling* over den magneet, analyse van een paar werken, index van stoffen die door den magneet worden aangetrokken.

De Latijnsche verhandeling over den magneet is geschreven van December 1768—Juni 1769. Enkele toevoegsels zijn van later datum. In eene „Lijst van manuscripten over den magneet" (zie CCCI^I) heet het: „Hunc tractum non conscripsi ut ederetur; atque veto ut unquam edatur."

CCCI^F. *Dictaten* van colleges gegeven in 1769 en 1770, 1775, 1776. *Aanteekeningen* en *berekeningen* over proeven met magneten en inclinatienaalden. Aanteekeningen over magnetisme door LAMBERT.

De in deze portefeuille voorkomende dictaten zijn voor een deel letterlijk opgenomen in v. SWINDEN's „Dissertatio de analogia Electricitatis et Magnetismi", bekroond in 1778 door de Beiersche Akademie.

Verder vindt men er o.a.:

Instructies voor het gebruik van inclinatie-naalden geschreven in 1788 voor de O.-I. reis der Kapiteins VAILLANT en VERHUELL, enz.

Één *geschrift* van de hand van LE SAGE van Genève.

Uitvoerige *aanteekeningen* van LAMBERT uit Berlijn, geschonken aan v. SW. door JOH. BERNOUILLI, gedeeltelijk uitgegeven in de *Verh. d. Berl. Ak.* en in de „Ephemeriden" van BODE.

CCCI^G. *Tabellen* van inclinatie en declinatie gerangschikt volgens lengte en breedte der plaatsen.

CCCI^H. *Dictaat* van een college in 1787 en 1788 gehouden.

Deze aanteekeningen zijn niet van v. SWINDEN's hand.

CCCI^I. *Varia* betreffende magnetisme en electriciteit.

Hierbij 1°. eene *opgave der manuscripten* over den magneet door VAN SWINDEN, 2°. *excerpten* uit verhandelingen van anderen over electriciteit.

CCCII. METEOROLOGIE EN NOORDERLICHT.

CCCII^A. *Waarnemingen* en *tabellen* door VAN SWINDEN en anderen, over barometer, thermometer, windrichting enz.

Hieronder komen voor de uitkomsten der waarnemingen te Zwaanenburg, door VAN SWINDEN bewerkt, van 1735—1780.

Vergelijkingstabellen van 17 thermometers.

Uitkomsten van waarnemingen te Franeker van af 1771.

Verder: Résultats des observations météorologiques de 1776.

Waarnemingsresultaten uit 1777—88.

Enkele brieven van BRUINIER van 1784.

Een gedrukt werkje: „Les Pronostics du Tems ou Almanach météorologique", Genève.

CCCII^B. Verdere *waarnemingen* en *tabellen* over barometer, thermometer, windrichting, enz. door VAN SWINDEN en anderen over verschillende jaren tusschen 1701 en 1780.

In manuscript is hierbij eene groote tafel der barometer-waarnemingen te Zwaanenburg door J. H. VAN SWINDEN.

Graphische voorstellingen van den loop van den barometer van 1735—1742 door H. DUIN te Haarlem. Eveneens voorstellingen van andere meteorologische gegevens.

Waarnemingen over hoog en laag water van 1701 tot 1749 en van 1766—1770 aan de Nieuwe Markt te Amsterdam.

Meteorologische waarnemingen van July—December 1743, Mei—December 1744, Januari—Augustus 1745 aan de Comowijne in Suriname.

Meteorologische waarnemingen van PETRUS GABRY in den Haag van 1747—1768.

Waarnemingen over thermometer, barometer en afwijking van den magneetnaald bij eene reis naar West-Indië en om de Noord in 1738 en 1741.

Meteorologische waarnemingen in Noord-Holland van 1741–1748.

CCCII^C. *Aanteekeningen* over meteorologische waarnemingen, *excerpten* betreffende waarnemingen op verschillende plaatsen, *vergelijkingstafels* van barometer- en thermometerschalen.

Beschrijving van een anemometer.

Brief uit Montpellier gedateerd 10 juillet 1788 (ongeteekend) over vergelijking van 2 thermometers.

Gedrukt stuk „Nouveau Calendrier aranéologique", la Haye 1796, par QUATREMERE D'ISJONVAL.

Canevas très informes de lettres écrites en 1790 à une dame sur les instruments et les phénomènes météorologiques.

Meteorologische waarnemingen op verschillende (26) plaatsen, alphabetisch gerangschikt. Die te Amsterdam loopen van 1768–1774, te 's Gravenhage van 1770–73, 77.

CCCII^D. *Stukken* betreffende allerlei meteorologische onderwerpen.

Voor het grootste deel zijn dit excerpten, die betrekking hebben op den regenboog, mist, bronnen, vuurbollen, ringen om zon of maan, regen, dauw, aardbevingen, vulkanen, sneeuw, hagel enz.

CCCII^E. *Stukken* over de strenge winters van 1709—1778.

Hierbij behooren o. a. „Lettres sur les grands hivers à M. COTTE." Journal de Phys. 1800.

Eerste schets der „Observations sur le froid rigoureux du mois de Janvier 1776". Amst. 1777.

Losse aanteekeningen over strenge winters; bijliggend een gedrukt werkje: BRADLEY, A philosophical Inquiry into the late severe winter, the scarcity and dearness of provisions and the occasion of distemper ranging in several Parts of England. 1729.

CCCII^F. *Stukken* en *waarnemingen* betreffende het Noorderlicht.

Men vindt hierbij eene chronologische lijst van noorderlichten van 400 v. Chr. – 1770.

Ontwerp van een „Traité de l'Aurore Boréale pour servir de suite á celui de DE MAIRAN," (verg. Journ. d. Sav. 1779).

Noorderlicht-waarnemingen te Franeker van 1777–1781, te Breda door Mr. JOSIAS ECKHART 1719–1739, waarnemingen uit de eerste helft der 18de eeuw door DE L' ISLE, waarnemingen en berekeningen over noorderlicht door FATIO DE DUILLIER.

Verder eene verhandeling van CHARLES CHAIS, predikant te 's-Gravenhage, over de noorderlichten in het oude Testament.

Waarnemingen over noorderlicht aan v. SWINDEN meegedeeld na publicatie van zijn „Prospectus d'un Traité sur l'Aurore Boréale".

CCCII[G]. *Excerpten* uit oude schrijvers betreffende het noorderlicht.

CCCII[H]. Meteorologische *waarnemingen* van den Heer JOSIAS ECKHART, ontvanger der Domeinen te Breda.

De waarnemingen loopen van 1708—1740 en betreffen de richting van den wind en den toestand van de lucht.

CCCII[I]. *Varia* van meteorologischen aard.

Hierbij eene voordracht over den barometer gehouden 18 Nov. 1801. Eene lijst van manuscripten van VAN SWINDEN over meteorologie en noorderlicht.

CCCIII. WISKUNDE, WAARSCHIJNLIJKHEIDSREKENING, BEVOLKINGSSTATISTIEK.

CCCIII[A]. Zuivere wiskunde ingedeeld in : eenvoudige eigenschappen der geheele getallen, diophantische vergelijkingen, rekenkundige reeksen van hoogere orde, elementaire algebra, logarithmen, reeksen, oneindige produkten, differentiaalrekening, goniometrie, boldriehoeksmeting, stereographische projectie.

De inhoud is van vrij elementairen aard. Het meest uitgewerkt is eene *verhandeling*, gedateerd 3 Jan. 1770, over de theorie der rekenkundige reeksen van hoogere orde en de uitbreiding daarvan op het geval dat de rij der laatste verschillen niet uit gelijke, maar uit op een of andere wijze gegeven getallen bestaat.

CCCIII[B]. Waarschijnlijkheidsrekening en bevolkingsstatistiek.

Deze portefeuille bevat vele *stukken* die betrekking hebben op de bevolkingsstatistiek van Amsterdam loopende meestal over de Jaren 1774—1815; daaronder ook beschouwingen over de volkrijkheid van Amsterdam in 1622 en later, over het aantal bedeelden, over den uitslag der telling van 1811 enz., gegevens omtrent de gestichten van Weldadigheid, verzamelstaten, tafels van levenskracht, graphische voorstellingen.

Daarnevens *gegevens* omtrent geboorte en sterfte in andere Nederlandsche gemeenten en in het buitenland.

Uittreksels uit geschriften en tijdschrift-artikelen.

Voorts *correspondentie* met den minister van Binnenlandsche Zaken van Frankrijk in 1798, met J. E. REUVEN, agent van Justitie (Nov. 1799) en met graaf BALBO. Alles over dergelijke onderwerpen als de genoemde.

Eindelijk *beschouwingen* en *onderzoekingen* over de „kromme lijn van afsterven," bestaande uit een Latijnsch *geschrift* getiteld: *Tabula mortalitatis Kersboomiana cum omnibus computationibus pro determinandis vitâ mediâ, tempore vitae, vitae probabilitatibus;*

eene uitvoerige *graphische voorstelling* ter vergelijking der sterftelijnen volgens de tafels van Kersseboom, Dupré en Sampson, en eene Latijnsche *verhandeling* met eene Hollandsche vertaling of omwerking, getiteld: *Meditationes de curva mortalitatis, vitâ mediâ, numero incolarum, ac methodo ea probabiliter et rite determinandi*, geschreven in Januari 1770 en naar het schijnt onuitgegeven.

CCCIV. Mechanica, astronomie met geodesie en chronometrie, geographie, technische zaken.

CCCIV^A. Mechanica.

Deze portefeuille bevat de *correspondentie* met den heer J. P. van Capelle, loopende van Sept. 1806 tot Februari 1808 over diens vertaling van Aristoteles' Mechanica welke in 1812 verscheen onder den titel: *Aristotelis quaestiones mechanicae recensuit et illustravit Joannes Petrus van Capelle*, Amsterdam, den Hengst en Zonen. De vertaling is voorzien van uitvoerige noten aan welke van Swinden heeft medegewerkt.

Voorts vindt men er vele *stukken* betrekking hebbende op eene onvoltooide voortzetting van van Swinden's *Positiones physicae*. (Van dit werk verscheen het eerste deel en het eerste gedeelte van het tweede deel in 1786. Het blijkt nu dat het tweede gedeelte van het tweede deel zoude begonnen zijn met een vijfde boek, handelende over Dynamica, bevattende, behalve de inleiding, eene *Pars prima: De corporum viribus* in drie en eene *Pars secunda: De corporum percussione et conflictu* in negen hoofdstukken verdeeld. Een vrij aanzienlijk gedeelte hiervan is in drukproef voorhanden, het overige in handschrift tot en met het negende hoofdstuk dat over percussie-centra handelt, maar niet is voltooid).

Daarnevens zijn hier aanwezig twee *opstellen* van C. L. Brunings over een door Joh. Bernoulli in 1695 voorgesteld vraagstuk, behandeld in het eerste deel der *Positiones physicae* en eene toelichting van van Swinden's hand over de theorie der balans zooals deze in ditzelfde deel voorkomt.

Eindelijk ook eenige losse *papieren* betreffende het middelpunt van persing van vloeistoffen, de sterkte van balken, den weerstand der lucht tegen projectielen en *uittreksels* uit boeken en tijdschriften over verschillende onderwerpen uit de mechanica.

CCCIV^B. Astronomie met geodesie, chronometrie en geographie.

De op Astronomie betrekking hebbende *manuscripten* betreffen verschillende in Holland vervaardigde planetaria, waaronder vooral dat van Eise Eijsinga waarover hier een uitvoerig rapport van 7 September 1783 voorhanden is; voorts de vooruitberekening der zon- en maaneclipsen, waarover opstellen en teekeningen van Lambertus Nieuwenhuis van Enschedé aanwezig zijn; eb en vloed; lengtebepaling op zee; waarnemingen van de komeet van 1677 door Hevelius volgens de copie van een brief van 13 Mei 1677, en van die van

1807 door LAMBERTUS NIEUWENHUIS; waarnemingen van overgangen van Mercurius in 1799 en 1802, de eerste medegedeeld door MÉCHAIN; LA PLACE'S „Mécanique céleste" eene beoordeeling van welk werk in de „Edinburgh Review" door VAN SWINDEN in het Fransch blijkt vertaald te zijn, en verschillende andere onderwerpen, waarover slechts korte aanteekeningen of uittreksels uit boeken en tijdschriften voorhanden zijn.

Ook vindt men hier een *uittreksel* uit een schrijven van HORTENSIUS aan GASSENDI van 13 July 1635 over de weinige belangstelling der Amsterdamsche studenten in astronomie en optica.

Tot Tijdrekenkunde en Chronometrie behooren verschillende *stukken* betreffende de Fransche republikeinsche tijdrekening, de lengte van den secundenslinger, den gang van uurwerken en de constructie van zonnewijzers.

Onder Geodesie en Geographie valt te vermelden eene *opgave* door KRAYENHOFF omtrent de uitkomsten der hoekmetingen te Amsterdam van 1799—1809 met begeleidend schrijven van 12 Januari 1813.

CCCIV^C. *Varia* van technischen aard.

Behalve *uittreksels* uit couranten, boeken en tijdschriften over technische onderwerpen van zeer uiteenloopenden aard, vindt men hier:

1e eene Fransche vertaling van eene door CHRISTIAAN BRUNINGS geschrevene en in het 25ste deel der Verhandelingen der Hollandsche maatschappij uitgegevene *verhandeling* „over de snelheid van stroomend water en de middelen om dezelve op alle diepten te bepalen", welke vertaling op 18 Dec. 1798 aan v. SWINDEN ter revisie toegezonden werd.

2e *stukken* betrekking hebbende op de hellende schepradmolens van de gebroeders ECKHARDT en enkele andere waterwerktuigen.

3e *profielen* van dijken en *aanteekeningen* over dijken van den hoogleeraar YPEY.

4e *waarnemingen* over eb en vloed op den IJssel en over den waterstand der Gouwe benevens een uitvoerig *rapport*, gedateerd 24 en 25 October 1802 omtrent proeven nopens „het in- en afstroomen van water aan den voorboezem der Nieuwkoopsche Droogmakerijsmolen" genomen door LIENDER, ROSSIJN, GOUDRIAAN, enz.

5e eene *memorie* „over de geestrijkheid van brandewijn" met bijlagen.

6e een *stuk* getiteld „Observations sur le tir du canon de côte" medegedeeld in 1801 door een Fransch artillerie-generaal.

CCCIV^D. ***Brieven*** **en andere** ***stukken*** **betrekking hebbende op de prijsvraag over de Vijfdeelsdijken in Vriesland, uitgeschreven in November 1776, de beoordeeling der ingekomen antwoorden door de hoogleeraren VAN SWINDEN en IJPEY, de aanvallen daaromtrent op VAN SWINDEN gedaan en zijne verantwoording.**

Eene verzameling van gedrukte stukken over deze zaak kan men vinden in een boekdeeltje aanwezig in de Universiteitsbibliotheek te Amsterdam. Het laatste der daarin bijeengebrachte stukken, bestaande in een brief van J. H. VAN SWINDEN aan E. WASSENBERGH, beiden toenmaals hoogleeraren te Franeker, is ook in de boekerij der Akademie voorhanden.

CCCV. VARIA VAN NATUURWETENSCHAPPELIJKEN AARD.

CCCV^A. *Aanteekeningen* van natuur- en geneeskundigen aard.

Men vindt hierin o. a. enkele aanteekeningen over inenting, blaassteenen, respirator.

Verder eene beschrijving van een luchtpomp gemaakt door T. VAN DE VLIET te Franeker, onder leiding van VAN SWINDEN, in 1776.

Schets van eene oratie, die VAN SWINDEN van plan was in 1808 te Leiden te houden.

Uittreksels over verschillende optische onderwerpen en over luchtballons.

Een MS. van LE SAGE „Démocrite Newtonien."

CCCVI. VARIA VAN VERSCHILLENDEN, NIET-WETENSCHAPPELIJKEN AARD.

CCCVI^A. Staatkunde, geschiedenis, weldadigheidsinstellingen.

Deze portefeuille bevat 1e een *bundel* stukken betrekking hebbende op VAN SWINDEN's lidmaatschap van het Vertegenwoordigend Ligchaam en het Uitvoerende bewind en op onderhandelingen in Mei 1795 met de Franschen over de haven van Vlissingen gevoerd. Zij loopen over de jaren 1795—1801.

2e eene *verzameling* van stukken betrekkelijk de geschiedenis van het Protestantisme in Frankrijk in de zeventiende eeuw.

3e een *doctoraatsdiploma* in 1660 te Saumur aan BENJAMIN DE BRISSAC verleend.

4e eenige *documenten* van meer uiteenloopenden aard waaronder een *rapport* van eene kamer van koophandel over den handel op de Levant, *correspondentie* van 1798 met „le citoyen GALLOIS" over „depôts de mendicité" en eene uitvoerige *instructie* betreffende het Vondelingsgesticht te Stockholm.

CCCVI^B. Letterkunde, wijsbegeerte en taalkunde.

Behalve *uittreksels* uit verschillende boeken vindt men hier van de hand van J. H. VAN SWINDEN zelven, eene Fransche vertaling van verschillende fragmenten uit CICERO's *Tractatum de officiis* en een *Glossarium vocabulorum philosophicum.*

Verder echter eenige *handschriften* van VAN SWINDEN's oom PETRUS TOLOZAN en van zijn broeder Mr. P. VAN SWINDEN.

Van den eersten, namelijk, eene *Introductio ad intelligendum Ciceronis*

Tractatum de officiis, eene Fransche vertaling van DE GROOT's *Mare liberum* en eenige *aanteekeningen* en *uittreksels* betreffende verschillende, meest wijsgeerige, werken.

Van den tweeden een *geschriftje* getiteld: *Clavis Grotiana seu Explicatio notarum quae in Epistolis Hugonis Grotii occurrunt utut invenitur in codice cl.* DE BORE, Parisiis, 1741.

Eindelijk bevat deze portefeuille nog eene *verzameling* copieën van Fransche gedichten, naar het schijnt vervaardigd door Jos. LA GRANGE-CHANCEL, over wiens, hier aanwezige, „Philippiques" men BARBIER's „Dictionnaire des Ouvrages anonymes", T. III. p. 869 raadplegen kan, en eene *reproductie* van een brief van J. J. ROUSSEAU, gedateerd 9 October 1751.

Op voorstel van den Voorzitter, die de Commissie voor haren gewichtigen arbeid dank zegt, wordt besloten dat een deel van deze stukken, n.l. dat hetwelk aanteekeningen van VAN SWINDEN bevat, gemaakt in de vergadering der Commissie welke over de invoering van den meter moest adviseeren, te doen drukken in de Werken der Akademie.

Sterrenkunde. — De Heer J. C. KAPTEYN doet eene mededeeling: *„Over de bepaling van de coördinaten van het Apex der Zonsbeweging."*

1. *Grondhypothese.*

De hypothese op welke naar de gewone voorstelling de meest bekende bepalingen van de richting der beweging van het zonnestelsel in de ruimte gegrond zijn is deze:

Hypothese H. De peculiaire eigenbewegingen der vaste sterren hebben geen voorkeur voor eenige bepaalde richting.

Deze voorstelling is evenwel onjuist; bij nadere beschouwing blijkt, dat noch de methode van AIRY, noch die van ARGELANDER geheel op deze hypothese is gegrond en toch zijn het deze twee die, haast zonder uitzondering, bij alle moderne bepalingen van het Apex zijn aangewend.

KOBOLD vindt in de onbevredigende verdeeling der eigenbewegingen ten opzichte van de groote cirkels door de zoo bepaalde positie van het Apex getrokken, aanleiding om de hypothese H, als in onvoldoende overeenstemming met de waarnemingen, te laten vallen. Zulk eene conclusie schijnt ongewettigd zoolang althans niet éène berekening is doorgevoerd, voldoende aan den eisch, dat ze werkelijk geheel op deze hypothese is opgebouwd.

Hierin ligt de aanleiding tot het volgende onderzoek. Daarin heb ik getracht eene methode te ontwikkelen, die dezen eisch bevredigt.

Ik zal de uiteenzetting daarvan laten volgen door eene korte, allerminst op volledigheid aanspraak makende, kritiek der reeds genoemde methoden van AIRY, ARGELANDER en KOBOLD.

2. *Beteekenis der letters en eenvoudige betrekkingen.* Laat zijn aan den hemelbol (fig. 1):

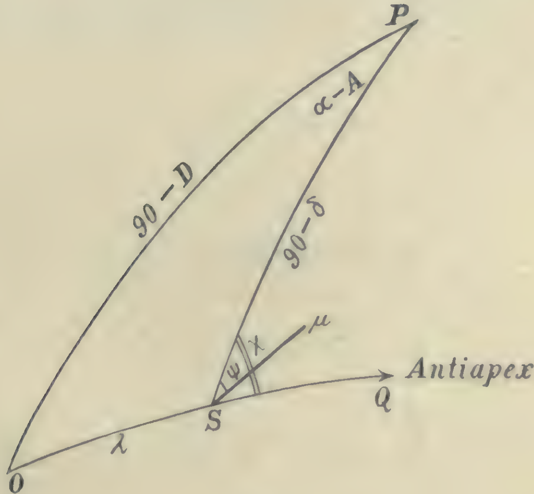


Fig. 1.

O het Apex;
P de Pool van den Equator;
S een willekeurige Ster;
A en D de coördinaten van het Apex O;
α en δ de coördinaten van de Ster S;
$\lambda = OS =$ afstand Ster tot Apex;
$\mu = S\mu$ de waargenomen eigenbeweging van S;
SQ de richting naar Antiapex = richting der parallactische eigenbeweging;
$\psi = PS\mu =$ hoek die de totaal eigenbeweging μ maakt met den declinatiecirkel;
$\chi = PSQ =$ hoek die parallactische eigenbeweging maakt met den declinatiecirkel;
$v =$ componente der totaal eigenbeweging in de richting SQ;
$\tau =$ componente loodrecht daarop (teeken als dat van $\sin(\chi - \psi)$);
(1) $p = \chi - \psi = \mu SQ =$ hoek die de totaal eigenbeweging μ maakt met de parallactische;
$h =$ lineaire beweging van het zonnestelsel in de ruimte;
$\varrho =$ afstand ster tot zonnestelsel.

Men heeft dan:

(2) $\frac{h}{\varrho} \sin \lambda =$ parallactische eigenbeweging van de ster S;

Zij verder:

ν (fig. 2) = peculiair eigenbeweging van S;
α' de hoek die deze peculiaire eigenbeweging maakt met de parallactische.

Men heeft dan de volgende betrekkingen:

$$(3) \quad v = \mu \cos(\chi - \psi) = \mu \cos p$$

$$(4) \quad \tau = \mu \sin(\chi - \psi) = \mu \sin p$$

$$(5) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial v}{\partial A} = -\tau \dfrac{\partial \chi}{\partial A} \\ \dfrac{\partial v}{\partial D} = -\tau \dfrac{\partial \chi}{\partial D} \end{cases}$$

$$(6) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \tau}{\partial A} = v \dfrac{\partial \chi}{\partial A} \\ \dfrac{\partial \tau}{\partial D} = \nu \dfrac{\partial \chi}{\partial D} \end{cases}$$

3. *Sterren aan een zeer beperkt gedeelte van den hemel.*

Wij beschouwen eerst alleen een groep van sterren zoo dicht bijeen, dat wij praktisch kunnen aannemen dat ze alle aan hetzelfde punt van den hemel staan.

Men heeft uit te drukken dat deze sterren voldoen aan de hypothese H.

De allereerste voorwaarde, die welke ik hier uitsluitend zal ge-

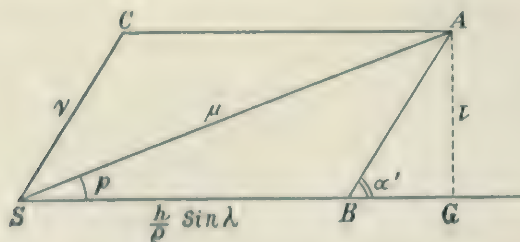


Fig. 2.

bruiken, voortvloeiende uit deze hypothese, is wel deze, dat de som der projecties van de peculiaire eigenbewegingen op eenige willekeurige richting gelijk *nul* is.

Men kan dit ook zoo uitdrukken: de resultante aller peculiaire eigenbewegingen moet gelijk *nul* zijn.

Projecteert men de eigenbeweging ν (zie fig. 2) op de richting SG naar Antiapex en loodrecht daarop, zoo wordt deze voorwaarde uitgedrukt door de vergelijkingen:

$$(7) \quad \Sigma\, \nu \cos\alpha' = 0 \qquad\qquad \Sigma\, \nu \sin\alpha' = 0\ .$$

Naast de peculiaire eigenbeweging heeft nu elke ster eene parallactische, $\frac{h}{\varrho}\sin\lambda$, in de richting van SG naar het Antiapex. De totale eigenbeweging μ van elke ster heeft derhalve tot componenten

$$v = \nu \cos\alpha' + \frac{h}{\varrho}\sin\lambda \qquad \tau = \nu \sin\alpha'$$

zoodat als we deze summeeren over alle sterren van de groep, blijkens de voorwaarden (7) komt

$$(8) \quad \Sigma\, v = \sin\lambda\, \Sigma \frac{h}{\varrho} \qquad \Sigma\, \tau = 0.$$

De resultante aller *totaal* eigenbewegingen μ valt dus langs SG, waaruit terstond volgt dat de som der projecties van de bewegingen μ op deze richting grooter is dan op eenige andere. Men komt zoo tot het besluit, dat als de richting in welke van uit de beschouwde sterrengroep het Antiapex staat, onbekend is, deze richting uit de waargenomen eigenbewegingen kan worden gevonden. Het is die richting voor welke

$$(9) \quad \Sigma\, v \text{ maximum is.}$$

Voor een groep sterren als de hier beschouwde is, zooals men gemakkelijk inziet, deze voorwaarde equivalent met de tweede voorwaarde van (8)

$$(10) \quad \Sigma\, \tau = 0$$

Deze laatste laat zich echter niet zoo gemakkelijk uitbreiden over alle deelen van den hemel.

4. *Invloed van den verschillenden afstand der sterren.*

Het is zeer gemakkelijk voor een groep sterren aan één punt van

den hemel uit voorwaarde (9) of (10) de richting naar het Antiapex af te leiden. Intusschen kan men een althans theoretisch nauwkeuriger uitkomst verkrijgen door die voorwaarde (zonder prijsgeving van het principe) te wijzigen.

Men ziet aanstonds in dat, als men sterren heeft van zeer uiteenloopenden afstand tot de zon, de sterren wier afstand tot de zon zeer groot is (en wier eigenbeweging daardoor in den regel klein is) een veel geringer invloed op de uitkomst zullen uitoefenen dan de sterren op kleineren afstand (en in den regel grootere eigenbeweging).

Gaat men uit van het beginsel dat: éénzelfde onregelmatigheid in de verdeeling der lineaire peculiaire eigenbewegingen bij *ver* staande en bij *nabij* staande sterren hetzelfde effect moet hebben op de juistheid van de te bepalen richting naar het Antiapex, zoo is gemakkelijk aan te toonen dat men voldoen moet, niet aan voorwaarde (9), maar aan

$$(11) \quad \Sigma \varrho v \text{ maximum.}$$

Deze zou stellig de voorkeur verdienen boven voorwaarde (9) wanneer de afstanden der sterren bekend waren. Nu dit slechts voor uiterst weinige objecten het geval is, is men wel gedwongen zich aan de theoretisch minderwaardige voorwaarde (9) te houden. Gelukkig echter laat zich het daaraan verbonden bezwaar, dat de sterren het dichtst bij de zon staande een overwegenden invloed uitoefenen, voor het grootste gedeelte wegnemen.

5. *Groepeering naar de grootte der eigenbeweging.*

Dit kan geschieden door het groepeeren van de sterren in klassen besloten tusschen bepaalde, niet te wijde, grenzen van de eigenbeweging, en de uitkomsten der verschillende groepen dan later te verbinden, rekening houdende met hunne waarschijnlijke fouten.

Intusschen is aan te toonen, dat voor zulke groepen van sterren de voorwaarde (9) nog doorgaat, want uit beschouwingen als die in Astr. Nachr. N°. 3487 bladz. 100 v.v. werden gegeven (en die wij hier kortheidshalve moeten achterwege laten) volgt, dat, voor groepen als hier bedoeld zijn, de verdeeling der peculiaire eigenbewegingen *zeer zeker niet meer aan Hypothese II zal voldoen.*

Het is evenwel gemakkelijk in te zien dat, terwijl de eerste der voorwaarden (7) in het algemeen stellig voor zoodanige groepen niet meer bestaat, de voorwaarde

$$\Sigma \nu \sin \alpha' = 0$$

nog steeds zal doorgaan. Dit is terstond uit redenen van symmetrie af te leiden. Omdat nu echter $\nu \sin \alpha' = \tau$, zal ook nog steeds $\Sigma \tau = 0$

zijn en ook de voorwaarde (9) vervuld zijn, welke daarmêe gelijkwaardig is.

Er kan derhalve tegen de groepeering in klassen van bepaalde eigenbeweging geen bezwaar bestaan. Daarmede vervalt grootendeels het eenige voordeel dat de voorwaarde (11) zou kunnen hebben boven (9) en wij zullen dan ook in het volgende van deze voorwaarden (11) geheel afzien.

6. *Sterren verspreid over den geheelen hemel of eenig aanzienlijk deel daarvan.*

Elke streek van den hemel geeft dus eene voorwaarde van den vorm (9). Men zou die alle kunnen verbinden tot de ééne voorwaarde

$$(12) \quad \Sigma\, v \text{ maximum}$$

waarin nu de som uit te breiden is over het geheel der beschikbare sterren aan alle deelen van den hemel. Op die wijze zal men echter niet de meest *voordeelige* bepaling van de positie van het Apex verkrijgen.

Om te geraken tot eene meer geschikte combinatie is het volgende vraagstuk op te lossen:

Wanneer gegeven is dat voor de verschillende streken van den hemel de toevallige afwijkingen van Hypothese *II* gelijk zijn, vraagt men de voorwaarden (12), geldig voor de afzonderlijke streken van den hemel, zoodanig te verbinden, dat het effect van die afwijkingen op de te bepalen coördinaten van het Apex, minimum zij.

De oplossing van dit vraagstuk, waaraan geen bijzondere bezwaren verbonden zijn, doet zien dat men de $\Sigma\, v$ van elke streek, vóór hunne verbinding, met de voor die streek geldige waarde van $\sin \lambda_0$ vermenigvuldigen moet.

Men zal derhalve voor den geheelen hemel te voldoen hebben niet aan $\Sigma\, v$ maximum, maar aan

$$(I) \quad \Sigma\, v \sin \lambda_0 \text{ maximum.}$$

7. *Tweede vorm der methode.*

Zooals reeds is opgemerkt kan het bezwaar dat bij het gebruik van (I) de groote eigenbewegingen een sterk overwegenden invloed uitoefenen, worden ondervangen door een groepeering in klassen van verschillende eigenbeweging. Nog op eene andere wijze is dit mogelijk.

Door invoering van de waarde (3) van v in (I) wordt deze:

$$\Sigma\, \mu \cos p \sin \lambda_0 \text{ maximum.}$$

Daar deze nu ook nog geldt voor sterren wier eigenbeweging binnen bepaalde grenzen besloten is, geldt ze ook nog voor sterren met geheel dezelfde eigenbeweging $\mu = \mu_1$. Voor eene zoodanige groep nu wordt de voorwaarde tot:

$$\text{(II)} \quad \Sigma \cos p \sin \lambda_0 \text{ maximum}$$

en aangezien elke waarde van de eigenbeweging tot eene zoodanige voorwaarde voert, moet (II) ook nog vervuld zijn door alle sterren gezamenlijk.

De vergelijkingen voor de coördinaten van het Apex langs dezen weg verkregen bevatten alleen de *richtingen* der eigenbewegingen en zijn geheel en al onafhankelijk van de *grootte* daarvan.

Toch schijnt het mij toe dat de voorwaarde (I), althans als ze wordt toegepast op sterren wier eigenbewegingen besloten zijn tusschen niet al te wijde grenzen, de voorkeur verdient boven (II), hoofdzakelijk daarom, omdat de eerste meer een rechtstreeksch gevolg is van hypothese H, die aan het onderzoek ten grondslag ligt.

8. *Afleiding van het Apex uit de voorwaarde* (I).

Om de coördinaten van het Apex te bepalen zoodanig dat aan voorwaarde (I) voldaan wordt, moeten de differentiaalquotienten van $\Sigma v \sin \lambda_0$ naar A en D verdwijnen. Men heeft derhalve, met behulp van (5)

$$\text{(13)} \quad \Sigma \tau \frac{\partial \chi}{\partial A} \sin \lambda_0 = 0 \qquad \Sigma \tau \frac{\partial \chi}{\partial D} \sin \lambda_0 = 0$$

welke zich voor sterren aan één punt van den hemel herleiden tot de ééne vergelijking $\Sigma \tau = 0$, zooals behoort.

Laat nu zijn A_0 en D_0 benaderde waarden van A en D; dA en dD de gezochte verbeteringen daarvan. Alle grootheden die met behulp van deze benaderde waarden berekend zijn zullen wij door het aanbrengen van een $_0$ onderscheiden.

v_0 en τ_0 zullen dus b.v. de projecties voorstelllen van de eigenbeweging μ op den grooten cirkel door de ster en de benaderde positie van het Apex en loodrecht daarop.

In de vergelijking (13) is dus

$$\tau = \tau_0 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial A}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial \tau}{\partial D}\right)_0 dD = \tau_0 + v_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + v_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial A} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \, \partial D}\right)_0 dD$$

Deze vergelijkingen zijn blijkbaar slechts geldig zoolang men niet nadert tot het Apex of Antiapex tot op afstanden die zijn van de orde van dA en dD; voor deze afstanden toch zijn de termen van hoogere orde niet te verwaarloozen. Het zal daarom goed zijn de sterren dicht bij het benaderde Apex geheel uit te sluiten. Eenig aanzienlijk verlies aan gewicht kan dit niet veroorzaken. Ik vind b.v. dat van BRADLEY's sterren slechts voor een veertiende deel $\sin\lambda < 0.40$ en voor minder dan een achtste deel $\sin\lambda < 0.50$ is.

De eerste der vergelijkingen (13) wordt nu

$$dA\,\Sigma\left\{v_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0^2+\tau_0\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial A^2}\right)_0\right\}\sin\lambda_0+$$

$$+\,dD\,\Sigma\left\{v_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0+\tau_0\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial A\partial D}\right)_0\right\}\sin\lambda_0=-\,\Sigma\,\tau_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\sin\lambda_0$$

De grootheden τ zijn, in alle streken van den hemel, even vaak *positief* als *negatief*. Dit is naar het besprokene een onmiddellijk gevolg van de hypothese H (vergl. form. (10)).

$\Sigma\,\tau\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial A^2}\right)_0$ zal dus reeds voor beperkte deelen van den hemel gaan verdwijnen. Hetzelfde geldt à fortiori voor de som uitgebreid over den ganschen hemel.

$\Sigma\,\tau_0\left(\frac{\partial^2\chi}{dA^2}\right)_0$ verschilt van de vorige som slechts in zoover, dat in deze laatste de grootheden τ berekend zijn met een benaderd Apex waarvan de coördinaten nog de correcties dA en dD behoeven. Deze grootheid zal dus zijn van de orde van dA en dD en in de coëfficient van dA mogen worden verwaarloosd. Hetzelfde geldt voor alle grootheden welke de τ_0 bevatten in de coëfficienten van dA en dD. Bovenstaande vergelijking herleidt zich dus tot de eerste der twee volgende, in welke de sommen zijn aangeduid met de bij de theorie der kleinste quadraten gebruikelijke notatie:

$$(14)\quad\begin{cases}\left[v_0\sin\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0^2\right]dA+\left[v_0\sin\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]dD=-\left[\tau_0\sin\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right]\\ \left[v_0\sin\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]dA+\left[v_0\sin\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0^2\right]dD=-\left[\tau_0\sin\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]\end{cases}$$

De tweede dezer vergelijkingen is geheel op dezelfde wijze afgeleid als de eerste.

9. *Afleiding van het Apex uit voorwaarde* (II).
De maximum voorwaarden zijn hier:

$$\Sigma \sin p \sin \lambda_0 \frac{\partial \chi}{\partial A} = 0 \qquad \Sigma \sin p \sin \lambda_0 \frac{\partial \chi}{\partial A} = 0 \;;$$

hierin is te stellen:

$$\sin p = \sin p_0 + \cos p_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + \cos p_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dD$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial A} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \, \partial D}\right) dD$$

De eerste der vergelijkingen wordt daardoor

$$dA\, \Sigma \left\{ \cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2 + \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0 \right\} +$$

$$+ dD\, \Sigma \left\{ \cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 + \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \, \partial D}\right)_0 \right\}$$

$$= - \Sigma \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 .$$

Hierin zijn weer, om geheel soortgelijke redenen als in de vergelijkingen van de vorige paragraaf, de termen met $\sin p_0$ in den coëfficiënt van dA te verwaarloozen, aangezien ze zijn van de orde van dA en dD. De vergelijking herleidt zich dus tot de eerste der twee volgende (de tweede wordt geheel als de eerste gevonden):

$$(51) \left\{ \begin{aligned} &\left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2\right] dA + \left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dD = - \left[\sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\right] \\ &\left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dA + \left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0^2\right] dD = - \left[\sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] \end{aligned} \right.$$

10. AIRY's *methode.*

Bij zijne afleiding van de positie van het Apex en de grootte der lineaire eigenbeweging van de zon gaat AIRY uit van het denkbeeld dat, aangezien de peculiaire eigenbewegingen geen voorkeur hebben voor bepaalde richtingen, deze geheel als waarnemingsfouten kunnen worden behandeld.

Elke ster geeft dientengevolge twee voorwaarde-vergelijkingen

tusschen h, A, D, welke uitdrukken, dat de *waargenomen* eigenbewegingen, geprojecteerd op twee onderling loodrechte richtingen, gelijk zijn aan de projecties op diezelfde richtingen van de *parallactische* eigenbewegingen. AIRY kiest voor die beide richtingen de parallel en den declinatiecirkel.

Voor het rechte inzicht in het *karakter* van AIRY's oplossing, verdient het evenwel de voorkeur voor deze richtingen te kiezen de richting van de ster naar het Antiapex en den grooten cirkel door de ster, die daarop loodrecht is. Doet men dit, zoo krijgen zijne voorwaarde-vergelijkingen den vorm:

$$(16) \quad \tau = 0$$

en

$$(17) \quad v = \frac{h}{\varrho} \sin \lambda \; .$$

Men kan dus zeggen dat door AIRY's methode A, D en h zoodanig worden bepaald dat aan alle vergelijkingen (16) en (17) zoo goed mogelijk wordt voldaan. Omdat nu AIRY en ieder die na hem deze methode heeft toegepast, bij de oplossing dezer vergelijkingen de methode der kleinste quadraten heeft toegepast, komt deze bepaling in werkelijkheid daarop neer dat men A, D en h zoodanig kiest, dat daardoor

$$(18) \quad \Sigma\, \tau^2 \text{ minimum}$$

$$(19) \quad \Sigma \left(\frac{h}{\varrho} \sin \lambda - v\right)^2 \text{ minimum}$$

worden.

De eerste hiervan bevat de onbekende h in het geheel niet en geeft dus alleen A en D. De tweede geeft alle drie onbekenden. Men krijgt dus twee onafhankelijke bepalingen van A en D en één van h. Ik wil hier de beide voorwaarden (18) en (19) afzonderlijk bespreken.

11. *De voorwaarde $\Sigma\, \tau^2$ minimum.*

De minimum voorwaarden zijn (met behulp van (6)):

$$(20) \quad \Sigma\, \tau v \frac{\partial \chi}{\partial A} = 0$$

$$(21) \quad \Sigma\, \tau v \frac{\partial \chi}{\partial D} = 0 \; .$$

Voor sterren alle staande aan hetzelfde punt van den hemel herleiden ze zich tot deze éène

$$(22) \quad \Sigma\, \tau v = 0 \; .$$

Deze verschilt dus van de voorwaarde

$$\Sigma\,\tau = 0$$

welke wij als een noodzakelijk gevolg van hypothese *H* hebben gevonden. Dit bewijst m. i. afdoende dat inderdaad de methode van Airy (althans als zijne voorwaarde-vergelijkingen met kleinste quadraten worden behandeld) niet in overeenstemming is met hypothese *H*.

Een paar voorbeelden zullen dit nog beter in het licht stellen en tevens doen zien dat de toepassing der voorwaarden (9) en (18) tot *zeer aanzienlijk* verschillende oplossingen kunnen voeren.

1e *voorbeeld* (zie fig. 3). In elk der twee punten van den hemel-

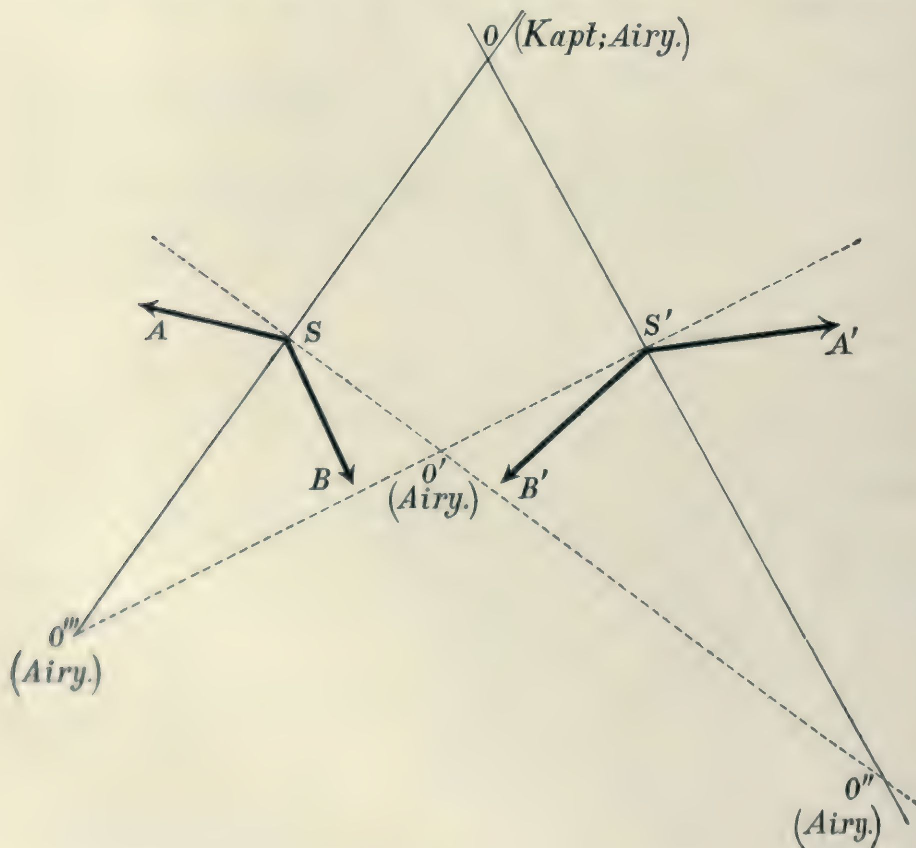


Fig. 3.

bol *S* en *S′* staan twee sterren. De eigenbewegingen *SA* en *SB* van de twee sterren in *S* zijn gelijk en wij willen beginnen met aan te nemen dat hunne richtingen een stompen hoek met elkander maken. Hetzelfde geldt voor de twee sterren in *S′*.

Het is nu terstond duidelijk, dat de richting die de $\Sigma\tau$ [1]) der eigenbewegingen van de sterren in S doet verdwijnen is de bisectrix SO van den hoek ASB. Evenzoo is de lijn die in S' $\Sigma\tau = 0$ maakt de bisectrix $S'O$ van $A'S'B'$.

Uit de gegevene eigenbewegingen besluit men derhalve naar de door mij voorgeslagen methode tot eene positie O van het Apex.

Daarentegen is de richting, die de $\Sigma\tau^2$ der eigenbewegingen van de sterren in S minimum maakt, klaarblijkelijk de lijn SO' loodrecht op de bisectrix; evenzoo is in S' de lijn die deze voorwaarde vervult de richting $S'O'$ loodrecht op $S'O$. Naar de voorwaarde, $\Sigma\tau^2$ min., van Airy, besluit men dus uit de gegeven eigenbewegingen tot een positie voor het Apex (of Antiapex) in O'.

Laat men nu de hoek ASB onveranderd, maar laat men $B'S'A_1$ kleiner worden op zoodanige wijze dat de bisectrix zich niet verplaatst, zoo zal op het oogenblik dat die hoek door 90° gaat het Apex (Antiapex) naar Airy's bepaling overspringen van O' naar O'', waar het blijft bij verder afnemen van den hoek $B'S'A'$. Had men hoek $B'S'A'$ zijn oorspronkelijke waarde ($>$ 90°) laten behouden en ASB op de boven omschreven wijze laten afnemen zoo ware het Apex van O' overgesprongen naar O'''. Had men dan daarna nu ook weer den hoek $A'S'B'$ laten afnemen, zoo zou bij den doorgang door 90° het Apex (Antiapex) van O''' overgesprongen zijn naar O.

Men ziet in de natuur van het probleem geen de minste aanleiding voor zoodanige sprongen [2]). Het Apex naar onze bepaling blijft dan ook bij de hier ingevoerde veranderingen op zijne plaats. De plaats naar beide methoden bepaald blijkt slechts samen te vallen als beide hoeken scherp zijn.

2e *voorbeeld* (zie fig. 4). Laat voor sterren in de streek S de lijn naar het Apex bepaald zijn uit een aantal eigenbewegingen welke

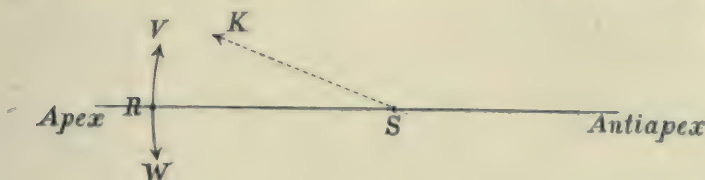


Fig. 4.

[1]) Naar het in § 3 gezegde is voor sterren aan één punt van den hemel de voorwaarde (9) equivalent met $\Sigma\tau = 0$.

[2]) Er zijn nog vele andere gevallen aan te geven waarin de voorwaarde (18) bij continue verandering der gegevens voert tot discontinue veranderingen in het Apex.

wij eenvoudigheidshalve veronderstellen dat alle rechtloopend zijn. Nu wordt nog één ster toegevoegd wier eigenbeweging SK een scherpen hoek maakt met de lijn naar het Apex (dus retrograad is).

Men ziet gemakkelijk in, dat naar de voorwaarde $\Sigma\, \tau^2$ min. (AIRY) de lijn SR naar Apex daardoor eenigszins meer in de richting RV zal worden gedraaid, terwijl de voorwaarde (10) een draaiing eischt in den zin RW.

Naar onze methode bestaat een zoodanig uitzonderingsgeval niet [1]).

12. *De voorwaarde* $\Sigma \left(\frac{h}{\varrho} \sin \lambda - v\right)$ *minimum.*

De voorwaarde-vergelijkingen zijn van den vorm

$$\frac{h}{\varrho} \sin \lambda = v \tag{23}$$

Zij bevatten de afstanden welke in den regel onbekend zijn. Dit is wel het hoofdbezwaar dat tegen het gebruik dezer vergelijkingen is aan te voeren. Zij schijnen daardoor veel beter geschikt om, als het Apex eenmaal bekend is, uitsluitsel te geven omtrent gemiddelde parallaxen van bepaalde groepen van sterren, dan om tot de bepaling van de positie van dat Apex zelf bij te dragen.

Bij de berekeningen gemaakt naar AIRYS methode heeft men verschillende wegen ingeslagen om aan het bezwaar ontstaande uit de onbekendheid der afstanden, te ontkomen.

Een van de meest gewone methoden (STUMPE, PORTER enz.) is wel deze, dat men de sterren in groepen verdeelt besloten binnen nauwere of wijdere grenzen van eigenbeweging en dan aanneemt dat voor de sterren van elke groep de afstand tot de zon dezelfde is. Is dit in het gemiddelde van grootere getallen van sterren waar voor verschillende deelen van den hemel, zoo kan het een oogenblik schijnen, dat men werkelijk uit het geheel der vergelijkingen (23) eene richtige bepaling van dA, dD en de gemiddelde waarde van $\frac{h}{\varrho}$ voor elke groep kan afleiden. Intusschen vergete men niet dat men dan toch in alle geval eene nieuwe hypothese heeft ingevoerd n.l. deze: dat de gemiddelde parallax van sterren met gelijke eigenbeweging in verschillende deelen van den hemel dezelfde is. Is dit niet zoo, zoo zal ook de gevonden positie van het Apex in het algemeen onrichtig zijn.

[1]) Een *praktisch* voordeel van onze methode boven die van AIRY moge hier nog even aangestipt worden. Het is dit, dat bij AIRY's methode de groote eigenbewegingen een nog veel overwegender invloed hebben op de uitkomsten dan bij de onze. Dit is gemakkelijk te zien uit de normaalvergelijkingen die wij in § 15 zullen aangeven.

Er is echter tegen het gebruik der vergelijkingen (23) bij eene groepeering naar de eigenbewegingen een ander, geheel afdoend, bezwaar, n.l. dit, dat deze vergelijkingen voor groepen van sterren besloten tusschen bepaalde, willekeurig gekozen grenzen der eigenbeweging, zelfs bij het gebruik van zeer talrijke sterren, *stellig in het algemeen onjuist zijn* [1]).

Dit blijkt uit de redeneering gegeven in Astron. Nachr. N⁰. 3487 bladz. 100—102, waarnaar wij hier verwijzen moeten. De begane fout is ook stellig voor streken met verschillende λ, zelfs bij gelijke eigenbeweging, in het algemeen *verschillend*.

Niet alleen dus geven afleidingen zooals die van STUMPE (Astron. Nachr. N⁰. 3000) en vele anderen, geheel illusoire bepalingen voor de seculair parallax der sterren (zooals ik reeds in Astr. Nachr. N⁰. 3487 trachtte aan te toonen), maar ook de bepaling van de positie van het Apex is niet staande te houden. Het laat zich zelfs met groote waarschijnlijkheid voorzien, dat de fout systematisch met de grootte der eigenbeweging moet veranderen, zoodat de *gang* die STUMPE bij zijne verschillende groepen vindt in de declinatie van het Apex, niets bijzonder verrassends heeft.

Andere schrijvers, zooals o.a. L. STRUVE, kennen aan sterren van bepaalde *grootte* bepaalde parallaxen toe. Het laatste, overwegende bezwaar vervalt daarbij, maar het eerste blijft bestaan. Het luidt hier: men neemt aan dat althans de gemiddelde parallax der sterren van bepaalde grootte overal aan den hemel dezelfde is. Voor den melkweg en daarbuiten heb ik reeds vroeger (Verslagen der Vergad. Jan. 1893) trachten aan te toonen, dat dit waarschijnlijk *niet* het geval is.

In korte woorden samengevat, komt naar het vorige AIRY's methode neer op het bepalen van de coördinaten van het Apex en de lineaire zonsbeweging zóó dat voldaan wordt aan de voorwaarden (18) en (19).

De *eerste* voorwaarde bevat de afstanden niet, maar voldoet voor sterren aan één zelfde deel van den hemel in 't algemeen niet aan de voorwaarde $\Sigma\, \tau = 0$, welke toch als een allereerste eisch kan gelden, gesteld door de hypothese H. De *tweede* voorwaarde bevat de afstanden, die in den regel onbekend zijn. Men is daardoor genoodzaakt tot het invoeren van hypothesen, die slechts min of meer waarschijnlijk zijn en heel licht een schadelijken invloed op de bepaling A en D kunnen uitoefenen. Speciaal de groepeering naar

---

[1]) Zelfs het uitsluiten van sterren met zeer kleine eigenbeweging is niet geoorloofd.

eigenbeweging moet, bij de toepassing van AIRY's methode, volstrekt afgekeurd worden, omdat daarbij implicite onderstellingen ingevoerd worden, die *stellig* niet verwezentlijkt zijn.

13. *Methode van* ARGELANDER.

In deze methode geeft elke ster eene voorwaarde-vergelijking van den vorm

$$(24) \quad p = 0 \quad (\text{gewicht } \sin^2 \lambda_0)$$

Het geheel wordt met kleinste quadraten behandeld. In werkelijkheid worden dus A en D bepaald door de voorwaarde

$$\Sigma p^2 \sin^2 \lambda_0 \text{ minimum},$$

gevende de minimum voorwaarden:

$$(26) \quad \Sigma p \sin^2 \lambda_0 \frac{\partial \chi}{\partial A} = 0 \qquad \Sigma p \sin^2 \lambda_0 \frac{\partial \chi}{\partial D} = 0.$$

Voor een enkele streek van den hemel herleiden de twee zich tot deze ééne

$$(27) \quad \Sigma p = 0$$

zoodat ook hier niet aan den eisch (10), door hypothese H gesteld, voldaan is.

Het bezwaar van de methode van ARGELANDER is wel in hoofdzaak dit, dat de *retrograde* eigenbewegingen een te sterken invloed hebben.

Laat b.v. met een aangenomen richting naar het Antiapex de eigenbewegingen μ_1 μ_2 μ_3 μ_4 (behoorende aan sterren in dezelfde streek van den hemel) hoeken maken van $+20°, +10°, -10°, -20°$. Zoolang men slechts deze eigenbewegingen kent is, beide naar de door mij voorgeslagen methode en naar die van ARGELANDER, de aangenomen richting naar het Antiapex de meest waarschijnlijke Komt er nu eene eigenbeweging μ_5 bij, makende met de aangenomen richting naar het Antiapex een hoek van 170°, zoo zal naar ARGELANDER's methode deze richting 34° te verbeteren zijn, terwijl naar onze methode die verbetering slechts 2°.1 bedraagt. Ook is sinds lang opgemerkt dat ARGELANDER's methode bij continue verandering der eigenbewegingen, discontinue veranderingen in de plaats van het Apex kan geven.

Het volgende voorbeeld zal dit helder in het licht stellen.

Aan een bepaalde streek van den hemel heeft men n sterren wier

eigenbeweging volkomen gelijk gericht is. Men neemt deze gemeenschappelijke richting aan als de benaderde richting naar het Antiapex. Nu komt er één ster bij welke met die richting maakt den hoek

$$p_0 = 180 - \omega$$

waarin ω een zeer kleine grootheid is; verwaarloost men die, zoo volgt uit (27) dat de richting naar Antiapex te corrigeeren is met

$$-\frac{180°}{n+1}.$$

Ware nu echter voor de bijgekomen ster geweest

$$p_0 = 180 + \omega = -(180 - \omega)$$

zoo ware gevonden voor die correctie

$$+\frac{180}{n+1}.$$

Er is dus een sprong van $\frac{360°}{n+1}$.

Er is alweer in de natuur van het vraagstuk geen grond voor zoodanigen sprong te zien en deze komt dan ook in onze oplossing niet voor.

14. *Methode van* Kobold *(Bessel).*

Ik wil omtrent deze methode slechts een paar woorden zeggen omdat reeds Kobold zelf duidelijk aangeeft dat zijne methode niet op hypothese H is gegrond.

Hij bepaalt het Apex der zonsbeweging zoodanig dat de groote cirkel, waarvan het Apex de pool is, zoo nabij mogelijk komt bij de polen aller eigenbewegingen.

Om dit te bereiken maakt hij

$$\Sigma \cos^2 Q \text{ minimum,}$$

waarin Q voorstelt den afstand van de pool eener eigenbeweging tot het Apex. In de door ons gebruikte grootheden uitgedrukt, wordt deze voorwaarde

$$(28) \quad \Sigma \sin^2 \lambda \sin^2 p \text{ minimum.}$$

Deze wordt vervuld als men voor elke ster opstelt de voorwaarde vergelijking

$$(29) \quad \sin \lambda \sin p = 0$$

en dan het geheel dezer vergelijkingen met kleinste quadraten oplost.

Deze methode laat zich niet aan de voorwaarde (10) toetsen. Het is namelijk eene eigenaardigheid van deze methode dat, terwijl naar de andere methoden uit sterren van één streek van den hemel slechts eene *richting* kan worden afgeleid waarin het Apex moet gelegen zijn, in KOBOLD's methode uit zulk een groep eene *volledige* bepaling van de positie van dit Apex volgt. Die positie is geene andere dan die van de sterrengroep zelf. Bij de keus van de positie van het Apex brengt als het ware elke streek hare stem uit op zich zelf. Elke lijn die door deze streek gaat, gaat dus ook door het Apex zoodat tegelijk *wel* en *niet* aan voorwaarde (10) voldaan wordt.

De genoemde eigenaardigheid der methode, gevoegd bij deze tweede (welke bestaat zoowel bij sterren uit ééne streek als bij sterren in alle deelen van den hemel), dat men van willekeurig vele sterren de bewegingsrichting door de diametraal tegenovergestelde mag vervangen, zonder dat daardoor de minste verandering wordt gebracht in de coördinaten van het Apex, schijnt mij voldoende om de methode *voor de bepaling van de richting der zonsbeweging* ongeschikt te mogen verklaren.

15. *Verkorte rekenwijze.*

Het is eene zeer gewone praktijk om bij de afleiding van de coördinaten van het Apex, tot bekorting van het werk, de eigenbewegingen van een grooter of kleiner aantal dicht bijeenstaande sterren te middelen. Ik wensch aan te toonen, dat hierdoor de uitkomsten die door middel van de verschillende methoden worden afgeleid, in het algemeen zullen naderen tot die welke men uit de hier voorgeslagen methode zal vinden. Wel verre van derhalve door deze verkorte wijze van rekenen min of meer schade te hebben geleden, hebben de uitkomsten daardoor aanzienlijk in nauwkeurigheid moeten winnen.

Men vergete echter niet, dat men hiermede in alle methoden, behalve juist in de hier door mij voorgeslagene, het beginsel, althans ten deele, prijsgeeft.

Het gewenschte bewijs zal het gemakkelijkst kunnen gevoerd worden door de voorwaarde-vergelijkingen en de daaruit voortvloeiende normaalvergelijkingen voor de verschillende methoden, in gelijksoortigen vorm, werkelijk uit te schrijven. Ik laat deze dus allereerst volgen.

a. Methode van AIRY (als hier gewijzigd).

Ik laat hier de voorwaarde (19) buiten bespreking, omdat deze de eenige is, die afhankelijk is van de afstanden.

Aangezien

$$r = r_0 + \left(\frac{\partial r}{\partial A}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial r}{\partial D}\right)_0 dD = r_0 + v_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + v_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right) dD$$

worden de vergelijkingen (16)

$$(30) \quad v_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + v_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD = - r_0$$

welke, met kleinste quadraten behandeld, geven de normaalvergelijkingen:

$$(31) \begin{cases} \left[v_0^2\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2\right] dA + \left[v_0^2\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dD = -\left[r_0\, v_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\right] \\ \left[v_0^2\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dA + \left[v_0^2\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0^2\right] dD = -\left[r_0\, v_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] \end{cases}$$

Ze zijn natuurlijk identiek met de vergelijkingen (18) als men bij de herleiding daarvan de grootheden $\frac{r_0}{v_0}$ behandelt als grootheden van de orde dA en dD.

b. Methode van Argelander.

Herleidt men op de eenheid van gewicht, zoo laten de voorwaardevergelijkingen (24) zich schrijven:

$$(32) \quad p \sin \lambda_0 = 0$$

of schrijvende

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial p}{\partial D}\right)_0 dD = p_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD$$

$$(33) \quad \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD = - p_0 \sin \lambda_0 ,$$

welke voeren tot de normaalvergelijkingen:

$$(34) \begin{cases} \left[\sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2\right] dA + \left[\sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dD = -\left[\sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 p_0\right] \\ \left[\sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dD + \left[\sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0^2\right] dD = -\left[\sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 p_0\right] \end{cases}$$

welke natuurlijk weer identisch zijn met (26).

c. KOBOLD'*s methode.*

Door invoering van:

$$sin\,\lambda = sin\,\lambda_0 + cos\,\lambda_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 dA + cos\,\lambda_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 dD$$

$$sin\,p = sin\,p_0 + cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 dA + cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 dD$$

worden de voorwaarde-vergelijkingen (29):

$$(35)\quad \left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right\} dA + \left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right\} dD = -sin\lambda_0 sinp_0$$

Hieruit de normaalvergelijkingen:

$$(36)\quad \begin{cases} \left[\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right\}^2\right] dA + \\ + \left[\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right\}\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right\}\right] dD \\ = -\left[\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right\} sin\lambda_0 sinp_0\right] \\ \left[\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right\}\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right\}\right] dA + \\ + \left[\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right\}^2\right] \partial D \\ = -\left[\left\{cos\lambda_0 sinp_0\left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\lambda_0 cosp_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right\} sin\lambda_0 sinp_0\right] \end{cases}$$

Nemen we nu aan, zooals boven werd verondersteld, dat men de eigenbewegingen der dichtbijeenstaande sterren middelt en met deze gemiddelden verder handelt alsof het werkelijke eigenbewegingen waren. Het effect van dit middelen van een aanzienlijk getal bewegingen zal natuurlijk zijn, dat de peculiairbeweging, die in allerlei verschillende richting plaats heeft, voor een groot deel wordt geëlimineerd, zoodat de gevonden gemiddelde eigenbeweging met eenige benadering eenvoudig de gemiddelde parallactische beweging voor de beschouwde streek kan voorstellen.

Onderscheiden we de waarden, door het nemen van gemiddelden

ontstaan, door streepjes boven de letters, zoo zal dus blijkbaar, met grooter of geringer benadering, voor de verschillende streken worden (vergl. (8)):

$$\bar{v} = \overline{\frac{h}{\varrho} \sin \lambda} \qquad \bar{\tau} = 0$$

en dientengevolge

$$tg\, p = \frac{\bar{\tau}}{\bar{v}} = 0$$

Neemt men nu eerst alleen gordels van constante λ en neemt men verder aan, dat de gemiddelde seculair parallax $\frac{h}{\varrho}$ voor de sterren aan verschillende deelen van den hemel met eenige benadering hetzelfde is, zoo ziet men terstond, dat het effect van het middelen, voor verschillende streken in zulk een gordel van constante λ_0, dit is, dat de verschillende $\bar{v}$'s met eenige benadering gelijk zullen worden, terwijl verder voor zulk een gordel, zooals trouwens voor den geheelen hemel, $\bar{\tau}$ en $\bar{p}$ *klein* worden.

Voeren we dus allereerst in de vergelijkingen (31) van AIRY in:

$$(37) \quad \begin{cases} \lambda = \text{constant} \\ v_0 = \bar{v} = \text{constant} \\ \tau_0 = \bar{\tau} \end{cases}$$

zoo worden ze

$$\bar{v}^2 \left[\overline{\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)^2}\right] dA + \bar{v}^2 \left[\overline{\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)}\right] dD = -\bar{v}\left[\overline{\tau \frac{\partial \chi}{\partial A}}\right]$$

$$\bar{v}^2 \left[\overline{\frac{\partial \chi}{\partial A}\, \frac{\partial \chi}{\partial D}}\right] dA + \bar{v}^2 \left[\quad \overline{\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)} \quad\right] dD = -\bar{v}\left[\overline{\tau \frac{\partial \chi}{\partial D}}\right]$$

Deze vergelijkingen zijn identiek dezelfde als die, in welke de vergelijkingen (14), voortvloeiende uit onze methode, overgaan als we ook daarin de waarden (37) invoeren.

Gordels van dezelfde λ zullen dus naar de beide methoden benaderd dezelfde uitkomsten opleveren. De combinatie van al deze afzonderlijke oplossingen zal dus stellig ook niet tot sterk afwijkende uitkomsten voeren.

Nog nadere overeenstemming mag men verwachten tusschen de uitkomsten van ARGELANDER's methode en die van den tweeden

vorm der door ons voorgestelde, als, door het nemen van gemiddelden, eerst alle hoeken p klein gemaakt zijn.

Immers, verwaarloozen wij grootheden van de orde

$$p^2\,dA\ ,\quad p^2\,dD\ ,\quad p^3$$

zoo mogen wij in de vergelijkingen (34) in het tweede lid $p_0 = \sin p_0$ schrijven, zoodat deze vergelijkingen worden, als we ook hier weer nemen een λ_0, gordel van constante

$$\sin^2\lambda_0\left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)^2}\right]dA + \sin^2\lambda_0\left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}\,\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]dD = -\sin^2\lambda_0\left[\overline{\sin p\,\frac{\partial\chi}{\partial A}}\right]$$

$$\sin^2\lambda_0\left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}\,\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]dA + \sin^2\lambda_0\left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)^2}\right]dD = -\sin^2\lambda_0\left[\overline{\sin p\,\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]$$

welke vergelijkingen identisch zijn met (15) als men daarin dezelfde onderstellingen invoert. Men heeft dus ook hier weer, dat gordels van gelijke λ_0, naar beide methoden benaderd, hetzelfde resultaat zullen opleveren. Wat nu voor elk der gordels afzonderlijk geldt moet, met eenige benadering, ook voor de einduitkomsten gelden.

Voor KOBOLD's methode zal de benadering weer eene geringere zijn. Hier toch moeten wij termen verwaarloozen van de orde

$$p\,dA,\quad p\,dD,\quad p^2$$

om het beoogde doel te bereiken.

Doen wij dit zoo worden de vergelijkingen (36)

$$2\sin^2\lambda_0\left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)^2}\right]dA + 2\sin^2\lambda_0\left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}\,\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]dD = -2\sin^2\lambda_0\left[\overline{\sin p\,\frac{\partial\chi}{\partial A}}\right]$$

$$2\sin^2\lambda_0\left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}\,\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]dA + 2\sin^2\lambda_0\left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)^2}\right]dD = -2\sin^2\lambda_0\left[\overline{\sin p\,\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]$$

welke alweder identisch zijn met onze vergelijkingen (15) als men daarin dezelfde veronderstellingen invoert, en aangezien derhalve gordels van gelijke λ naar de beide methoden, met eenige benadering gelijke resultaten zullen geven, moeten wij ook hier tot vrij gelijke einduitkomsten geleid worden.

De rekeningen van KOBOLD (Astr. Nachr. N°. 3592) bevestigen deze conclusie. De oplossing welke hij doorvoert met *gemiddelde eigenbewegingen* is de eenige die in eenigszins dragelijke overeen-

stemming is met wat anderen, rekenende naar andere methoden, maar ook met gemiddelden, hebben gevonden.

KOBOLD vindt $A = 262°.8$ $D = + 16°.5$

L. STRUVE vindt $A = 273°.3$ $D = + 27°.3$

Na al het voorgaande ligt de conclusie tamelijk voor de hand, dat, wat de tot dus ver gebruikte methoden voor de bepaling van de richting der zonsbeweging vooral onaannemelijk maakt, is, dat als kleine grootheden behandeld zijn, grootheden die inderdaad niet klein zijn [1]).

16. *Waarden der gebruikte differentiaalquotienten.*

Voor de verschillende differentiaalquotienten in bovenstaande vergelijkingen gebruikt, mogen de volgende formules dienen, die uiterst gemakkelijk worden afgeleid.

(Voor de beteekenis der letters zie fig. 1).

$$\frac{\partial \chi}{\partial A} = -\frac{\cos D \cos O}{\sin \lambda}$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial D} = \frac{\cos \delta \sin \chi}{\cos D \sin \lambda}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial A} = -\cos \delta \sin \chi$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial D} = -\cos O$$

waarin χ, λ en O te berekenen zijn door:

$$\sin \lambda \sin \chi = \sin (\alpha - A) \cos D$$

$$\sin \lambda \cos \chi = \cos (\alpha - A) \cos D \sin \delta - \sin D \cos \delta$$

$$\sin \lambda \sin O = \sin (\alpha - A) \cos \delta$$

$$\sin \lambda \cos O = -\cos (\alpha - A) \cos \delta \sin D + \sin \delta \cos D.$$

Een paar opmerkingen van de Heeren JAN DE VRIES en J. A. C. OUDEMANS worden door den spreker beantwoord.

---

[1]) Uit eene uitlating van Prof. NEWCOMB maak ik op dat ook hij geneigd is het resultaat van KOBOLD aan de hier genoemde reden toe te schrijven.

Physiologie. — Mededeeling van den Heer HAMBURGER over: *„Lipolytisch ferment in ascites-vloeistof van een mensch."*

Opmerkingen over de vetresorptie en de zoogenaamde lipolytische functie van het bloed.

In een in het jaar 1880 verschenen opstel heeft CASH [1]) de meening bestreden, dat de emulgeering van vet reeds in het darmlumen plaats heeft. Want nimmer slaagde hij er in door centrifugeeren van den darminhoud een emulsie tot afscheiding te brengen. En eigenlijk verwondert hem dit feit niet; want de dunne darm reageert zuur, en bij zure reactie kan geen vetemulsie ontstaan.

Deze meening van CASH schijnt mij niet geheel juist. Wanneer men dieren een vetrijken maaltijd geeft, dan kan men, zooals HEIDENHAIN heeft gevonden [2]) en ook ik zelf meermalen gezien heb, van de mucosa van den dunnen darm een roomachtige laag afstrijken, welke mikroskopisch kleine vetbolletjes bevat. Toch reageert deze laag zuur. En dat bij zure reactie uitmuntende emulsies kunnen bestaan, blijkt ook wel voldoende uit het door J. MUNK gevonden feit, dat men deze tot stand kan brengen door vermenging van zuiver vetzuur met een weinig $Na_2 CO_3$-oplossing. Een andere vraag is echter, of reeds in het darmlumen de emulsie zoo fijn is als later in de chylvaten wordt waargenomen. Dat nu is zeker niet het geval. Ja zelfs in de epitheliumcellen en in het adenoïde weefsel der vlokjes treft men nog relatief groote vetdroppeltjes aan, en eerst in het chyl komt het vet uitsluitend in den eigenaardigen stofvorm voor.

Het kan nauwelijks betwijfeld worden, dat in de vlokjeslymph een oorzaak aanwezig is welke den overgang van het vet in den stofvorm tot stand brengt.

Om deze voorstelling aan de feiten te toetsen zou het aangewezen zijn, chyl op te vangen, dit door middel van een Chamberland's bougie van vetpartikeltjes te ontdoen en daarna de heldere vloeistof met vet te schudden. Het is echter nauwelijks mogelijk, de hiertoe noodige hoeveelheden chyl te verkrijgen.

Toevallig vernam ik, dat in de kliniek der Utrechtsche Universiteit een patient verpleegd werd, die in het abdomen een groote hoeveelheid ascitesvloeistof had, welke er als chyl uitzag. Professor TALMA was zoo vriendelijk mij deze ter beschikking te stellen.

---

1) Archiv f. Physiol. 1880. S. 323.

2) PFLÜGER's Archiv. 1888, supplement, S. 93.

Bij nauwkeurig mikroskopisch onderzoek vertoonde de vloeistof echter geen enkel vetpartikeltje en weldra bleek, dat de waargenomen opalescentie ontstond door een mucoïde substantie, welke het eerst door HAMMARSTEN [1]) beschreven en waarvan het bestaan later door verschillende clinici bevestigd werd [2]). Wat overigens de samenstelling betreft, de vloeistof bevatte 1.939 pCt. vaste bestanddeelen, dus minder dan normale lymph, waarin gelijk bekend is, ongeveer 4 pCt. vaste bestanddeelen voorhanden zijn. Het eiwitgehalte bedroeg 1.715 pCt., het vetgehalte 0.0808 pCt. en het zeepgehalte 0.0564 pCt.

Afgezien nog van het gemis aan vetpartikeltjes, bewees ook het buitengewoon geringe vetgehalte, dat we hier niet te doen hadden met een echte chyleuse ascites, zooals men bij den eersten aanblik had kunnen gelooven.

Bij laparatomie bleek, dat de patient lijdende was aan cirrhosis hepatis en lichte chronische peritonitis.

Ofschoon de vloeistof niet chyleus was, hebben we ze echter toch in de voorgenomen richting onderzocht, omdat lymph uit andere deelen van het lichaam, eveneens de eigenschap schijnt te bezitten vet in de fijnste korreltjes te verdeelen. Men denke aan de proeven van GIMBERT.[3]) die bij den mensch niet slechts zonder nadeel, maar met gunstigen invloed op den voedingstoestand, herhaaldelijk inspuitingen deed van 25—50 gr. olijfolie met 1 : 15 kreosoot. Verder denke men aan de onderzoekingen van LEUBE [4]), die, aangemoedigd door de bij menschen opgedane ondervinding, dat kamferolie na injectie onder de huid, zelfs in groote quantiteiten zonder nadeel verdragen wordt, bij honden subcutane inspuitingen van vet beproefde en daardoor een aanzienlijke vetafzetting in verschillende deelen des lichaams teweeg kon brengen.

Eindelijk noem ik de proeven van J. L. PRÉVOST [5]), volgens

---

[1]) O. HAMMARSTEN. Ueber das Vorkommen von Mucoïdsubstanzen in Ascitesflüssigkeiten. Autoreferat in Maly's Jahresber. f. Thierchemie, über das Jahr 1890. S. 417.

[2]) S. und A. L. PAYKUL. Beiträge zur Kenntniss der Chemie der serösen Exsudate. Zweedsch Ref. Jahresber. f Thierchemie, über das Jahr 1892. S. 558.

G. LION. Communication d'un cas d'ascite laiteuse ou chyleuse. Arch. de méd. expériment. 1894, p. 826.

CFCONI, Ueber einen Fall milchig getrübten nicht fetthaltigen Ascites. Italiaansch in Riforma mediche, 1897, no 51. Ref. Maly's Jahresber. f. Thierchemie, über das Jahr. 1897. S. 190.

[3]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. T. 40, 1889, p. 733.

[4]) Sitzungsber. der physik. med. Gesellsch. zu Würzburg. 1895. S. 1 no. 5.

[5]) Travaux du laboratoire de thérap. expérim. de l'Univers. de Genève, II. 1896, p. 44.

welke de in de lymphzak van kikvorschen geinjicieerde olie als fijne droppeltjes in de circulatie verschijnt.

Men moet wel aannemen, dat in de weefselspleten het vet een fijne verdeeling kan ondergaan, anders toch waren bij de proeven wel doodelijke embolieën, b. v. in de longcapillaria opgetreden. In dit opzicht is het dan ook aan den anderen kant interessant, dat DAREMBERG [1]) bij *konijnen* en *cavia's* door subcutane injecties van olie den dood teweegbracht.

Er werden dus 50cc. der ascitesvloeistof met 5cc. lipanine geschud. Daardoor ontstond een emulsie, welke zich bij rustig staan en ook bij centrifugeering in twee lagen scheidde. De bovenste vertoonde bij mikroskopisch onderzoek groote vetdroppels, de onderste partikeltjes zoo fijn als stof, gelijk men ze in chyl en ook in de door centrifugeering ontroomde melk vindt. Vervolgens werd de onderste laag verwijderd en opnieuw gecentrifugeerd. Ze bleef echter gelijkmatig troebel.

Waarom had zich de emulsie in twee lagen gescheiden?

Omdat in de olie twee verschillende vetsoorten voorhanden waren, waarvan de eene een *op stof gelijkende* emulsie geeft en de andere niet? Of waren de voorwaarden voor een volledige stofemulsie van de *geheele* vetmassa hier niet gunstig?

Om dit te beslissen werd de bovenste laag (groote vetdroppels) afgepipetteerd en met versche ascitesvloeistof geschud. Vervolgens werd gecentrifugeerd en opnieuw zag men een scheiding in twee lagen. Beide lagen waren vethoudend; nu bevatte de onderste laag zelfs meer vet dan in den aanvang der proef; het mikroskoop vertoonde slechts de stofvorm. Hieruit bleek, dat een deel van het vet, hetwelk zich bij de eerste proef in den vorm van bolletjes als bovenste laag had afgescheiden, door schudden met versche ascitesvloeistof in stofvormig vet was overgegaan.

Wat niet in stof was overgegaan werd weder met versche ascitesvloeistof geschud en nu had eindelijk alle vet zich in den stofvorm omgezet.

Dat wij bij de eerste schudproef slechts een deel van het vet in den stofvorm konden doen overgaan, vindt dus niet zijn oorzaak in een eventueel verschil in gedrag van de in de olie voorhanden vetten, maar laat zich verklaren uit de voorwaarden der proef. Inderdaad is gebleken, dat men ook *ineens* een volkomen stofvormige emulsie verkrijgen kan, wanneer men slechts schudt gedurende langen tijd en bovendien met een relatief groote hoeveelheid ascitesvloeistof.

[1]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. T.40, 1889, p. 702.

Ik heb mij de vraag gesteld of we hier te doen hebben met een bijzondere eigenschap der gebruikte ascitesvloeistof. Daarom werd de proef met een andere eiwitachtige vloeistof, namelijk met bloedserum, herhaald. 30 cc. paardeserum werden vermengd met 5 cc. lipanine en het mengsel gedurende een uur krachtig geschud. Vervolgens werd de emulsie gecentrifugeerd, waardoor zij zich in twee lagen scheidde, een onderste laag met stofvormig vet, een bovenste met fijne vetkorreltjes.

De laatste laag werd verwijderd, met 30 cc. van het versche serum krachtig geschud en vervolgens werd gecentrifugeerd; opnieuw verkreeg men twee lagen; de onderste bevatte nu echter veel meer vet dan bij het eerste schudden. Na voor den derden keer met 30 cc. serum geschud te zijn, was alle vet in stofvorm gebracht. Schudden van 150 cc. serum met 5 cc. lipanine gedurende 4 uren bracht in één keer de volkomen stofvormige emulsie teweeg. Deze emulsie liet zich door centrifugeeren niet meer in twee lagen scheiden.

Wij hadden dus bij onze ascitesvloeistof met betrekking tot de verstuiving van het vet, niet met een specifieke eigenschap te doen, want bij bloedserum had hetzelfde plaats.

Wanneer men deze feiten op het normale leven overdraagt — wat hier niet al te gewaagd schijnt — dan kan men zich voorstellen, dat de vlokjeslymph bij haar *beweging* de reeds in fijne verdeeling verkeerende vetkorreltjes in stofvorm doet overgaan. Weliswaar is deze lymphstroom langzaam, doch men vergete niet, dat de tijd, die ter beschikking staat, niet kort van duur is; 30 uren na het opnemen van een vetrijken maaltijd voert het chyl nog vet af.

Gelijk bekend is hebben COHNSTEIN en MICHAËLIS in twee interessante opstellen [1]) aangetoond, dat wanneer men bloed met chylvet vermengt en dan door het mengsel lucht voert, het vet verdwijnt en een in water oplosbare verbinding in zijn plaats treedt. Het interesseerde ons nu te weten, of wanneer men bloed vermengt met ons kunstmatig chyl (stofvormige emulsie van lipanine in ascitesvloeistof) en door het mengsel lucht laat strijken, eveneens een verdwijnen van vet te constateeren zou zijn.

Tot dit doel werden 240 cc. der ascitesvloestof gedurende $1\frac{1}{2}$ uur geschud met 15 cc. lipanine. Na centrifugeering wordt de onderste der beide lagen, welke het vet uitsluitend in stofvorm bevat, verwijderd.

---

[1]) Sitzungsber. der Preussischen Akademie der Wissensch. 1896. S. 171; uitvoeriger in PFLÜGER's Archiv. B. 65, 1897 S. 76; B. 69, 1897, S. 473.

Van het op deze wijze verkregen kunstmatig chyl werd

(1) 75 cc. vermengd met 25 cc. paardebloed, dat rijk was aan erythrocyten [1]) Gedurende 23 uren wordt er bij kamertemperatuur (± 16° C.) een luchtstroom doorgevoerd.

(2) 75 cc. van het kunstmatig chyl worden met 25 cc. bloed vermengd. Er wordt *geen* luchtstroom doorgevoerd.

De vermenging der beide vloeistoffen heeft eerst plaats onmiddellijk vóór het indrogen.

Tegelijkertijd worden precies dezelfde proeven verricht met stofvormige lipanine-*serum*emulsie; dus

(3) 75 cc. van een stofvormige lipanine-serum-emulsie worden met 25 c.c. paardebloed vermengd en door het mengsel wordt gedurende 23 uur lucht geleid (dezelfde luchtstroom als door (1).

(4) 75 cc. der stofvormige lipanine-serumemulsie worden vermengd met 25 cc. bloed. *Geen* doorvoering van lucht.

De vermenging der beide vloeistoffen heeft eerst plaats onmiddellijk vóór het indrogen.

(1), (2), (3) en (4) worden in schaaltjes gebracht, met 20 gr. zuiver zand vermengd en onder omroeren bij 80° gedroogd. Na pulveriseering, extractie met watervrijen aether in een Soxhlet apparaat gedurende 48 uur, verkrijgt men

uit (1) . . . . . . 0.244 gr. aetherresidu.
〃 (2) . . . . . . 0.475 gr. 〃 〃

Hieruit blijkt, dat bij doorstrooming van lucht door het mengsel van bloed en lipanine-ascites-emulsie, een aanzienlijke omzetting van vet plaats heeft.

Uit (3) verkrijgt men 0.371 gr. aetherresidu.
〃 (4) 〃 〃 0.283 〃 〃

Uit deze beide getallen blijkt, dat bij doorstrooming van lucht door een mengsel van bloed en *stofvormige* lipanine-*serum*emulsie, geen omzetting van vet plaats heeft.

De getallen bewegen zich zelfs een weinig in tegenovergestelde richting.

Na deze proevenreeks moet men wel aannemen, *dat het lipolytisch ferment niet in het bloed of in het serum, maar in de ascitesvloeistof voorhanden was.*

Men zou zich nu verder de vraag kunnen stellen, of de tegenwoordigheid van bloed voor de omzetting van vet wel noodig is en het doorstrijken van lucht door de lipanine-ascites-emulsie alleen niet voldoende is.

---

[1]) Zulk bloed verkrijgt men door gedefibrineerd paardebloed aan zich zelf over te laten en na bezinking van de roode bloedlichaampjes het serum grootendeels af te pipetteeren.

Om deze vraag te beantwoorden werden 80 cc. van een lipanine-ascitesemulsie (75 cc. ascitesvloeistof + 5 cc. lipanine) 3 uren geschud en gedurende 20 uren aan een luchtstroom onderworpen. Vervolgens werd het vetgehalte bepaald; hetgeen tegelijkertijd geschiedde met dezelfde emulsie, welke echter niet met een luchtstroom behandeld was.

80cc. lipanine-ascitesemulsie, met lucht behandeld, bevatten 4.300 gr. vet
80 „ „ *niet* „ „ „ „ 4.252 „ „

Het doorvoeren van lucht alleen heeft dus tot geen omzetting van vet aanleiding gegeven.

Dit resultaat stemt overeen met dat van COHNSTEIN en MICHAËLIS. Ook deze onderzoekers vonden bij hun proeven met echt chyl, dat zonder de tegenwoordigheid van roode bloedlichaampjes, het doorstroomen van lucht niet in staat was een vetomzetting teweeg te brengen.

Herhaling der proef.

Deze proef werd op dezelfde wijze verricht als de vorige; alleen werd in plaats van gedurende 24 uur slechts gedurende 12½ uur bij kamertemperatuur lucht doorgevoerd, en in plaats van paardebloed werd runderbloed gebruikt.

(1) 75 cc. van een stofvormige lipanine-ascites-emulsie + 25 cc. runderbloed. Doorstrooming van lucht gedurende 12½ uur; vervolgens wordt de vloeistof met zand vermengd, gedroogd en met aether geextraheerd. Aetherextract 0.064 gr.

(2) 75 cc. der stofvormige lipanine-ascitesemulsie worden met 25 cc. runderbloed vermengd, echter eerst nadat door het mengsel (1) gedurende 12½ uur een luchtstroom gevoerd is. Na vermenging wordt de vloeistof tegelijkertijd en op dezelfde wijze als in (1) behandeld. Slechts is hier, zooals gezegd is, geen lucht doorgevoerd. Aetherextract ..... 0.186 gr.

(3) 75 cc. der stofvormige lipanine-ascitesemulsie geven aan aetherextract 0.219 gr.

(4) 75 cc. eener stofvormige lipanine-*serum*-emulsie worden met 25 cc. runderbloed vermengd. Doorvoering van lucht gedurende 12½ uur. Met zand gedroogd, met aether geextraheerd. Aetherextract 0.359 gr.

(5) Als proef (4); echter zonder doorvoering van lucht. Aetherextract ... 0.364 gr.

(6) 75 cc. der stofvormige lipanine-serum emulsie. Aetherextract ... 0.369 gr.

Uit (1) en (2) blijkt, dat onder doorvoering van lucht door het mengsel van bloed en stofvormige lipanine-ascitesemulsie („kunstmatig chyl”), vet verdwijnt.

Bij vergelijking van (2) met (3) blijkt, dat ook bij het niet doorvoeren van lucht een weinig vet ontleed wordt. Zooals de experimenten van COHNSTEIN en MICHAËLIS aangetoond hebben, en wij konden bevestigen, vindt deze omzetting plaats bij indrogen der emulsie in tegenwoordigheid van bloed en lucht.

Uit (4) en (5) blijkt, dat doorvoering van lucht door het mengsel van stofvormige lipanine-*serum*-emulsie en bloed, *geen* omzetting van vet veroorzaakt, hetwelk door het resultaat van (6) bevestigd wordt.

Twee herhalingen der proef.

Thans werd weer runderbloed gebruikt; duur der doorvoering van den luchtstroom 28 en 18 uur. Kamertemperatuur.

(1) 75 cc. stofvormige lipanine-ascites-emulsie + 25 cc. runderbloed. Doorvoering van een luchtstroom door het mengsel gedurende 18 uur. Daarna met zand gedroogd en met aether geëxtraheerd. Aetherextract 0.215 Gr. en 0.114 Gr.

(2) 75 cc. der stofvormige lipanine-ascites emulsie worden met 25 cc. runderbloed vermengd, nadat door het vorige mengsel gedurende 18 uren lucht gevoerd is. Na vermenging wordt de massa onmiddellijk, dus tegelijkertijd met (1) op vet verwerkt. Deze proef is dus gelijk (1); hier wordt echter geen lucht doorgevoerd. Aetherextract 0.498 en 0.288 Gr.

(3) 75 cc. der stofvormige lipanine-ascites-emulsie geven aan aetherextract van 0.562 en 0.315 Gr.

(4) 75 cc. der stofvormige lipanine-serum emulsie worden met 25 cc. runderbloed vermengd. Doorvoering van lucht gedurende 18 uur. Droging met zand, extractie door middel van watervrije aether. Aetherextract... 0.401 en 0.312 Gr.

(5) Gelijk proef (4) maar zonder doorvoering van lucht... 0.394 en 0.321 Gr.

(6) Luchtdoorvoering door 75 cc. der stofvormige lipanine-ascites-emulsie. Aetherextract..... 0.567 Gr.

Bij vergelijking van (1) en (2) blijkt weer, dat bij doorvoering van lucht door het mengsel van bloed en stofvormige lipanine-ascitesemulsie, verdwijnen van vet plaats heeft.

Bij vergelijking van (2) en (3) blijkt, dat ook bij niet-doorvoering van lucht, eenig vet wordt omgezet. Deze omzetting vindt bij het indrogen plaats, zoolang de temperatuur nog onder de omzettingstemperatuur van het ferment ligt.

(4) en (5) leeren, dat doorvoering van lucht door het mengsel van bloed en stofvormige lipanine-*serum*-emulsie, *geen* omzetting van vet teweegbrengt, wat door het resultaat van (6) bevestigd wordt.

Eindelijk bewijst de vergelijking van (6) met (3), dat zonder hulp van bloed, doorvoering van lucht niet in staat is vet te doen verdwijnen.

Overweegt men de resultaten der verschillende proeven, dan lijdt het geen twijfel, dat in de onderzochte ascitesvloeistof een vetomzettende substantie voorkomt, welke met behulp van bloedlichaampjes en onder toevoer van zuurstof haar werking doet gelden.

COHNSTEIN en MICHAËLIS denken zich deze substantie, waarmede

zij een dergelijke omzetting van het chylvet verkregen, in het door hen gebruikte bloed.

Bij nauwkeurige beschouwing hunner proeven, treft het ons echter, dat zij tot deze conclusie niet het recht hebben. Want, als zij waarnemen, dat na vermenging van bloed met chyl, uit de laatste vloeistof *vet* verdwijnt, dan is het toch zeer mogelijk, dat het ferment niet in het bloed, maar in het chyl aanwezig was. Dat de schrijvers aan deze mogelijkheid niet gedacht hebben moet te eerder vreemd schijnen, omdat uit de mengsels van *melk* en bloed en van *levertraan*emulsies met bloed, *geen* vet verdween. De schrijvers hebben dit laatste feit trachten te verklaren door aan te nemen, dat in het chyl het vet in een fijner verdeelden toestand zou aanwezig zijn. Intusschen schijnt deze verklaring den onderzoekers zelf niet te bevredigen en ze kan ook de juiste niet zijn; want zooals boven werd medegedeeld, komt ook in de melk vet in stofvorm voor. Het vet der zoogenaamde ondermelk (de onderste der beide lagen, waarin zich bij het centrifugeeren de melk scheidt) bestaat uitsluitend uit stofjes; het bedraagt ongeveer $^1/_{29}$ der totale hoeveelheid vet.

Ook uit emulsies van levertraan met $Na_2\,CO_3$ laat zich door centrifugeeren altijd een deel als stofvormige emulsie tot afscheiding brengen.

Veeleer ligt het — ook in verband met hetgeen wij bij onze ascitesvloeistof vonden — voor de hand, de verklaring voor hun negatief resultaat bij melk en levertraan daarin te zoeken, dat noch in melk en levertraan, noch in bloed een lipolytisch ferment aanwezig was. Wel echter bevond het zich in het chyl; vandaar de omzetting van vet in een mengsel van bloed en chyl.

Tot mijn spijt was ik genoodzaakt het onderzoek over dit onderwerp hier af te breken. Ofschoon ik mij er van bewust ben, dat deze resultaten in menig opzicht zeer onvolledig zijn, scheen het mij toch nuttig deze reeds thans te publiceeren, omdat ik in den eersten tijd niet in de gelegenheid zal zijn dit onderwerp te vervolgen en ik andere onderzoekers wenschte op te wekken tot het gebruik van ascitesvloeistof voor de studie van het lipolytisch ferment. Men heeft immers in de mucoïde ascitesvloeistof een materiaal, hetwelk in zoo groote hoeveelheden te verkrijgen is (bij den patient werden meermalen 8 Liter vloeistof tegelijk uit de buikholte verwijderd) dat men, beter en uitvoeriger dan bij de meeste andere dierlijke fermenten, in staat zal zijn de natuur en de werking van het lipolytisch ferment te bestudeeren.

Tot nu toe hebben bovenvermelde onderzoekingen het volgende geleerd:

1. Het is mogelijk van lipanine (zure olijfolie) een volkomen stofvormige emulsie te maken. Dit is niet slechts gelukt met behulp van de onderzochte mucoïde ascitesvloeistof, maar ook met gewoon paardebloedserum.

2. Dit feit schijnt er op te wijzen, dat gedurende het leven de overgang in den stofvorm van de fijne vetkorreltjes, welke nog in het adenoïde weefsel der vlekjes voorhanden zijn, tot stand komt, doordat de vlokjeslymph zich continueel voortbeweegt.

3. De door ons onderzochte opalesceerende, niet-vethoudende, mucoïde ascitesvloeistof bevat een lipolytisch ferment, hetwelk het vermogen bezit, stofvormig vet om te zetten. Voor deze omzetting is de aanwezigheid van bloedlichaampjes en ook luchttoevoer noodzakelijk.

4. De voorstelling van COHNSTEIN en MICHAËLIS, dat het door hen ontdekte lipolytisch ferment uit het bloed afkomstig is, is niet bewezen. Veeleer wijzen hun en ook mijn proeven er op, dat het ferment een bestanddeel van het chyl uitmaakt.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt voor het Verslag eene mededeeling aan van den Heer H. HULSHOF te Delft, getiteld: *„De rechtstreeksche afleiding van de waarde der moleculair-constante σ, beschouwd als spanning in het oppervlak."*

Het bedrag voor de capillaire spanning en energie, zooals het door Prof. VAN DER WAALS in zijne Thermodynamische Theorie der capillariteit is gevonden, kan men ook direct bepalen. Het bestaan der capillaire spanning is ongetwijfeld het gevolg der moleculaire attractie. Men zal dus in de capillaire laag den invloed der moleculaire aantrekking moeten nagaan, d. w. z. men zal voor een willekeurig punt der capillaire laag moeten bepalen de waarde van den moleculairen druk. De toestandsvergelijking geeft voor de waarde van den molelairen druk $a\varrho^2$; echter omvat de toestandsvergelijking alleen die gevallen, waarin de stofverdeeling homogeen is. Daar de moleculaire druk het direct gevolg is van de attractie, die de deeltjes op elkander uitoefenen en in een punt dus bepaald wordt door den toe-

stand der omgeving, laat het zich verwachten dat bij niet homogene stofverdeeling de moleculaire druk in verschillende richtingen verschillende waarden zal hebben. Aan het feit, dat in de capillaire laag de moleculaire druk in de richting van den vloeistofspiegel eene andere waarde zal hebben dan in de richting normaal op den spiegel, zal het bestaan der capillaire spanning moeten worden toegeschreven.

Bij homogene stofverdeeling is de moleculaire druk per vlakte-element *do* gelijk aan de kracht, waarmee alle stof aan den eenen kant van het platte vlak, waarin *do* gelegen is, het stoffelijk zuiltje met *do* tot grondvlak, aan den anderen kant van het vlak gelegen en loodrecht hierop rustend, aantrekt in de richting normaal op dit vlak. Ook in de capillaire laag kan men den moleculairen druk op deze wijze definieeren. Wij gaan namelijk voor een punt *A* der capillaire laag den moleculairen druk bepalen:

a. in de richting normaal op den vloeistofspiegel;

b. in de richting evenwijdig aan den vloeistofspiegel.

a. Door *A* brengen wij een plat vlak evenwijdig aan den vloeistofspiegel. De kracht, waarmee de laag ter dikte du, evenwijdig aan de grenslaag, op een afstand u beneden het door *A* gebrachte vlak, de eenheid van massa in S, h_1 c M boven dit vlak, aantrekt, is:

$$-d\,\psi\,(u+h_1),$$

in de onderstelling dat de beschouwde laag de eenheid van dichtheid heeft.



Fig. I

De dichtheid in eene laag evenwijdig aan den vloeistofspiegel is overal dezelfde. Wij geven dus de dichtheid als functie van den afstand tot het door *A* gebrachte vlak. Noemen wij de normaal h en rekenen wij de positieve zijde gericht naar de dampphase, zoo dat $h = 0$ gelegen is in de homogene vloeistofphase, dan zal de dichtheid in de laag met dikte du zijn:

$$\varrho - u\frac{d\varrho}{dh} + \frac{u^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \text{enz.}$$

waarin ϱ, $\frac{d\varrho}{dh}$, $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ de waarden hebben, die deze grootheden in het

30

punt A hebben. Voor alle lagen onder het vlak door A, wordt dus de attractie:

$$\int_{u=0}^{u=\infty} -\left(\varrho - u\frac{d\varrho}{dh} + \frac{u^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right) d\,\psi\,(u+h_1)$$

Denken wij nu in S niet de massa-eenheid, maar nemen wij hier een volume-element ter dikte dh_1 en eenvoudigheidshalve met een grondvlak van 1 cM.² in plaats van do, dan zal, omdat de dichtheid in dit volume-element

$$\varrho + h_1\frac{d\varrho}{dh} + \frac{h_1^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \text{enz.}$$

de te berekenen attractie kunnen worden voorgesteld door:

$$\int_0^\infty \left(\varrho + h_1\frac{d\varrho}{dh} + \frac{h_1^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right) dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} -\left(\varrho - u\frac{d\varrho}{dh} + \frac{u^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right) d\,\psi\,(u+h_1)$$

$$\int_{u=0}^{u=\infty} -\varrho\, d\,\psi\,(u+h_1) = \varrho\,\psi\,(h_1)$$

$$\int_{u=0}^{u=\infty} u\frac{d\varrho}{dh}\, d\,\psi\,(u+h_1) = \left[u\frac{d\varrho}{dh}\psi\,(u+h)\right]_{u=0}^{u=\infty} - \frac{d\varrho}{dh}\int_{u=0}^{u=\infty}\psi\,(u+h_1)\,du$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen nul.

$$\int_{u=0}^{u=\infty} -\frac{u^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\, d\,\psi\,(u+h_1) = \left[-\frac{u^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\psi\,(u+h_1)\right]_{u=0}^{u=\infty} +$$

$$+ \frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_{u=0}^{u=\infty}\psi\,(u+h_1)\,u\,du$$

De geïntegreerde term is wederom voor beide grenzen nul.

Onze integraal wordt dus:

$$\int_0^\infty \Big(\underset{(1)}{\varrho} + \underset{(2)}{h_1\frac{d\varrho}{dh}} + \underset{(3)}{\frac{h_1^2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}}\Big) dh_1 \Big[\underset{(1')}{\varrho\,\psi\,(h_1)} - \underset{(2')}{\frac{d\varrho}{dh}\int_{u=0}^{u=\infty}\psi\,(u+h_1)\,du} +$$

$$+ \underset{(3')}{\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_{u=0}^{u=\infty}\psi\,(u+h_1)\,u\,du}\Big]$$

$$\int_0^\infty \varrho\, dh_1\, \varrho\, \psi(h_1) = \varrho^2 \int_0^\infty \psi(h_1)\, dh_1 = a\varrho^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)\ (1')$$

$$-\int_0^\infty \varrho\, dh_1 \frac{d\varrho}{dh} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1)\, du = -\varrho \frac{d\varrho}{dh} \int_0^\infty dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1)\, du =$$

$$+\varrho \frac{d\varrho}{dh} \int_0^\infty dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} d\pi(u+h_1) \quad . \quad , \quad (1)\ (2')$$

Wij stellen $\psi(u)\,du = -d\pi(u)$ en voeren de gewone onderstelling in, dat $\pi(\infty)$ gelijk nul is. De laatste uitdrukking gaat over in

$$-\varrho \frac{d\varrho}{dh} \int_0^\infty \pi(h_1)\, dh_1 = \left[-\varrho \frac{d\varrho}{dh} h_1 \pi(h_1)\right]_0^\infty - \varrho \frac{d\varrho}{dh} \int_0^\infty h_1\, \psi(h_1)\, dh_1$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen nul.

$$\int_0^\infty \varrho\, dh_1 \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1)\, u\, du = -\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} u\, d.\, \pi(u+h_1) =$$

$$= -\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \left[u\, \pi(u+h_1)\right]_{u=0}^{u=\infty} + \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \pi(u+h_1)\, du \quad . \quad . \quad . \quad (1)\ (3')$$

De geïntegreerde term is wederom voor beide grenzen nul.

Wij stellen $\pi(x)\,dx = -d\chi(x)$ en voeren de gewone onderstelling in dat $\chi(\infty) = 0$. De laatste uitdrukking gaat dus over in:

$$-\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} d.\, \chi(u+h_1) = -\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \left[\chi(u+h_1)\right]_{u=0}^{u=\infty} =$$

$$= \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty \chi(h_1)\, dh_1 = \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \left[h_1\, \chi(h_1)\right]_0^\infty + \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty h_1\, \pi(h_1)\, dh_1.$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen nul, dus wordt de uitdrukking:

$$\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty \pi(h_1)\, d\,.\,\frac{h_1^2}{2} = \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \left[\pi(h_1)\frac{h_1^2}{2}\right]_0^\infty + \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\, \psi(h_1)\, dh_1$$

De geïntegreerde term is wederom voor beide grenzen nul.

$$\int_0^\infty h_1 \frac{d\varrho}{dh} \varrho\, \psi(h_1)\, dh_1 = \varrho \frac{d\varrho}{dh} \int_0^\infty h_1\, \psi(h_1)\, dh_1 \quad . \quad . \quad . \quad (2)\,(1')$$

$$\int_0^\infty - h_1 \frac{d\varrho}{dh} dh_1 \frac{d\varrho}{dh} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1)\, du = -\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \int_0^\infty h_1\, dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1)\, du =$$

$$= \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \int_0^\infty h_1\, dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} d\,.\,\pi(u+h_1) = \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \int_0^\infty h_1\, dh_1 \Big[\pi(u+h_1)\Big]_{u=0}^{u=\infty} =$$

$$= -\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \int_0^\infty h_1\, dh_1\, \pi(h_1) = -\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \int_0^\infty \pi(h_1)\, d\,.\,\frac{h_1^2}{2} =$$

$$= -\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \left[\pi(h_1)\frac{h_1^2}{2}\right]_0^\infty - \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\, \psi(h_1)\, dh_1 \quad . \quad . \quad (2)\,(2')$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen nul.

$$\int_0^\infty \frac{h_1^2}{1.2} \frac{d^2\varrho}{dh^2}\, dh_1\, \varrho\, \psi(h_1) = \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\, \psi(h_1)\, dh_1 \quad . \quad . \quad (3)\,(1')$$

$$\int_0^\infty h_1 \frac{d\varrho}{dh}\, dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \frac{d^2\varrho}{dh^2}\, \psi(u+h_1)\, u\, du = \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^\infty h_1\, dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1)\, u\, du \,.\, (2)(3')$$

Deze uitdrukking is van de afmeting $\int_0^\infty h_1^3\, \psi(h_1)\, dh_1$ en zal door ons verwaarloosd worden evenals (3) (2') en (3) (3').

Voor den moleculairen druk in de richting normaal op den vloeistofspiegel vinden wij dus

$$a\varrho^2 - \varrho\frac{d\varrho}{dh}\int_0^\infty h_1\,\psi(h_1)\,dh_1 + \varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\psi(h_1)dh_1 + \varrho\frac{d\varrho}{dh}\int_0^\infty h_1\,\psi(h_1)\,dh_1 -$$

$$-\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\,\psi(h_1)\,dh_1 + \varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\,\psi(h_1)\,dh_1$$

of

$$a\varrho^2 + \varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty h_1^2\,\psi(h_1)\,dh_1 - \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\int_0^\infty \frac{h_1^2}{2}\,\psi(h_1)\,dh_1$$

Wij stellen $\int_0^\infty h_1\,\psi(h_1)\,dh_1 = c_1$ en $\int_0^\infty h_1^2\,\psi(h_1)\,dh_1 = c_2$, dus gaat de uitdrukking voor den moleculairen druk over in

$$a\varrho^2 + c_2\,\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$$

Vermeerderen we dezen moleculairen druk met den uitwendigen druk p_1, dan mogen wij deze som gelijk stellen aan $p + a\varrho^2$, wanneer p zal voorstellen den druk, die behoort bij een toestand in homogene phase van de dichtheid ϱ.

$$p_1 + a\varrho^2 + c_2\,\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 = p + a\varrho^2$$

$$p_1 - p = -c_2\,\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$$

Deze betrekking is dezelfde als door Prof. VAN DER WAALS wordt afgeleid.

b. Wij berekenen vervolgens den moleculairen druk in de richting van den vloeistofspiegel. Daartoe denken wij door A een plat vlak gebracht ⊥ capillaire laag en in A loodrecht op dat vlak een zuiltje ter dikte do. De stof in het zuiltje heeft overal dezelfde dichtheid. De eenheid van massa in c werkt op de massa-eenheid in S met een kracht $\varphi(r)$, zoo r den afstand Sc voorstelt. De ontbondene van deze kracht in de richting ⊥ PQ is $\varphi(r)\cos Sca$ of zoo wij de richting ab de richting z noemen $\varphi(r)\frac{dr}{dz}$.

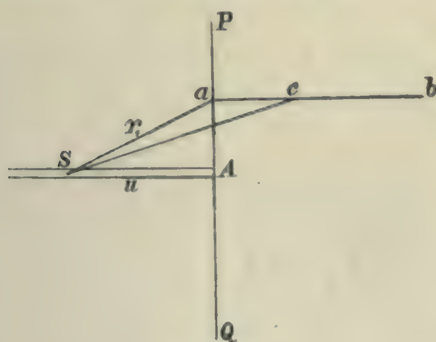


Fig. 2.

Het stoffelijk zuiltje $ab \perp PQ$, met eene dikte do' en met de eenheid van dichtheid, werkt dus op de massa-eenheid in S met eene kracht, waarvan de ontbondene in de richting $\perp PQ$ is:

$$do' \int_{r=r_1}^{r=\infty} \varphi(r) \frac{dr}{dz} dz = do' \int_{r_1}^{\infty} \varphi(r)\, dr = do' \zeta(r_1),$$

waarbij wij aannemen dat $d.\zeta(r) = -\varphi(r)\, dr$ en $\zeta(\infty) = 0$.

Denken wij thans in het vlak PQ aangebracht een poolcoördinatenstelsel met A tot oorsprong en de lijn $\perp$ vlak van teekening tot vaste as. Als vlakte-element nemen wij dus $y\, dy\, d\varphi$. De dichtheid in A zij ϱ, dan is in een willekeurig punt van het vlak PQ de dichtheid

$$\varrho + \frac{d\varrho}{dh} y \sin\varphi + \frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} y^2 \sin^2\varphi + \ldots .$$

Men ziet gemakkelijk in dat, zoo de termen $\varrho + \frac{d\varrho}{dh} y \sin\varphi$ alleen aanwezig waren, de attractie, die de stof rechts van PQ uitoefenen zou op de massa-eenheid in de richting $\perp PQ$ dezelfde zou zijn als bij gelijkmatige dichtheid ϱ en dus zou zijn

$$\varrho\, \psi(u).$$

Bij deze attractie hebben wij nog te voegen

$$\int_{y=0}^{y=\infty} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \frac{1}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} y^2 \sin^2\varphi\, y\, dy\, d\varphi\, \zeta(r) .$$

$$\int_0^{2\pi} \sin^2\varphi\, d\varphi = \pi$$

en dus wordt de uitdrukking

$$\frac{1}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^{\infty} \zeta(r)\, \pi\, y^3\, dy = \frac{1}{4} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_{r=u}^{r=\infty} 2\pi\, \zeta(r)\, (r^2 - u^2)\, r\, dr$$

immers $r^2 = u^2 + y^2$ en dus $r\, dr = y\, dy$.

Voor deze laatste uitdrukking kan men schrijven

$$-\frac{1}{4}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_{r=u}^{r=\infty}(r^2-u^2)\,d\,\psi(r)=$$

$$=\left[-\frac{1}{4}\frac{d^2\varrho}{dh^2}(r^2-u^2)\,\psi(r)\right]_{r=u}^{r=\infty}+\frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_{r=u}^{r=\infty}\psi(r)\,r\,dr\ .$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen nul.

Voor den component der attractie $\perp PQ$ vinden wij dus

$$\varrho\,\psi(u)+\frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_u^\infty\psi(r)\,r\,dr$$

en dus voor de attractie van het zuiltje

$$do\int_0^\infty\varrho\,du\left[\varrho\,\psi(u)+\frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_u^\infty\psi(r)\,r\,dr\right]$$

en voor den moleculairen druk in de richting der capillaire laag

$$\int_0^\infty\varrho\,du\left[\varrho\,\psi(u)+\frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_u^\infty\psi(r)\,r\,dr\right].$$

Deze uitdrukking wordt

$$\varrho^2\int_0^\infty\psi(u)\,du-\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty du\int_u^\infty r\,d\,\pi(r)\ .$$

De laatste term gaat over in

$$-\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty du\left[u\,\pi(u)\right]_u^\infty+\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty du\int_u^\infty\pi(r)\,dr=$$

$$=\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty u\,\pi(u)\,du+\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty\chi(u)\,du\qquad=$$

$$=\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty u\,\pi(u)\,du+\left[\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}u\,\chi(u)\right]_0^\infty+\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty u\,\pi(u)\,du\ .$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen nul en dus houden wij over

$$\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty 2\,u\,\pi(u)\,du = \left[\frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}u^2\,\pi(u)\right]_0^\infty + \frac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty u^2\,\psi(u)\,du\,.$$

Ook deze geïntegreerde term is voor beide grenzen nul.

Voor den moleculairen druk in de richting der capillaire laag vinden wij dus

$$\varrho^2\int_0^\infty \psi(u)\,du + \tfrac{1}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\int_0^\infty u^2\,\psi(u)\,du$$

of

$$a\,\varrho^2 + \frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\,.$$

De druk tengevolge der attractie heeft dus in de richting der capillaire laag eene andere waarde dan in de richting normaal op deze laag. In de richting der capillaire laag zal tengevolge van de attractie een moleculaire overdruk bestaan, waarvan de waarde is

$$a\,\varrho^2 + \frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - a\,\varrho^2 - c_2\,\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$$

of

$$-\frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2.$$

Deze overdruk genomen over een vlakje ⊥ grenslaag van 1 cM. lengte in de richting der capillaire laag en van een breedteafmeting gelijk aan de dikte der capillaire laag geeft ons de waarde der capillaire spanning

$$\int\left\{-\frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}dh\,,$$

welke integraal over de geheele hoogte der capillaire laag behoort te worden uitgestrekt.

Men kan zich van de capillaire spanning ook een andere voorstelling vormen. Daartoe bedenken wij dat de thermische druk $\vartheta = \dfrac{R\,T}{V-b}$ in eenig punt in alle richtingen dezelfde waarde heeft. Wanneer nu tengevolge der moleculaire attractie de moleculaire druk in verschillende richtingen verschillende waarden heeft, dan zal de

toestand, die dientengevolge ontstaat, te vergelijken zijn met een toestand waar de druk in verschillende richtingen een verschillende waarde heeft. Noemen wij hetgeen in de richting ⊥ capillaire laag als druk in rekening gebracht moet worden p_1, in de richting der grenslaag p_2, dan zal dus moeten gelden

$$p_1 + a\varrho^2 + c_2\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_2}{2}\varrho\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 = p_2 + a\varrho^2 + \frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}$$

of

$$p_1 - p_2 = -\frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2.$$

Dit drukverschil genomen over een vlakje ⊥ grenslaag van 1 cM. lengte en van een breedte gelijk aan de dikte der capillaire laag geeft ons de waarde der capillaire spanning.

$$\int (p_1 - p_2)\, dh \; .$$

De arbeid, die verricht moet worden om het oppervlak met 1 cM² te vergrooten, terwijl de temperatuur standvastig wordt gehouden, dus de capillaire energie is

$$\sigma = \int (p_1 - p_2)\, dh = \int \left\{ -\frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \right\} dh \; .$$

Met behulp dezer laatste beschouwingswijze kan men gemakkelijk aantoonen dat de capillaire energie gelijk is aan het bedrag waarmee de thermodynamische potentiaal der grenslaag, gerekend over een zuiltje van 1 cM² doorsnede en dikte der capillaire laag tot hoogte, de thermodynamische potentiaal van dezelfde massa in de homogene damp- of vloeistofphase overtreft.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS doet eene mededeeling over: „*Afkoeling van een gasstroom bij plotselinge drukverandering.*"

Als een gasstroom onder standvastigen hoogen druk door een buis geleid wordt, wijd genoeg om de inwendige wrijving te kunnen verwaarloozen, en deze stroom, hetzij door een kraan met fijne opening, hetzij, zooals bij de proeven van Lord KELVIN en JOULE

door een prop watten, plotseling tot geringeren druk wordt teruggebracht, heeft er afkoeling van dat gas plaats. Voor gering verschil in drukking van het gas vóór de kraan en het gas achter de kraan is het bedrag door de proeven van KELVIN en JOULE bepaald, en voor lucht wordt door hen de afkoeling $T_1 - T_2$ voorgesteld door de empirische formule:

$$T_1 - T_2 = k \frac{p_1 - p_2}{T_1^2}.$$

Door middel der toestandsvergelijking berekent men voor deze afkoeling [1]), mede in de veronderstelling dat p_1 en p_2 niet groot zijn,

$$T_1 - T_2 = \frac{2}{m} \frac{273}{c_p} \left(\frac{2\,a}{1 + \alpha\, t_1} - b \right) \left(p_1 - p_2 \right).$$

In deze formule is p_1 en p_2 in atmosferen uitgedrukt, m het moleculairgewicht, c_p de spec. warmte bij standvastigen druk voor het gas in verdunden toestand.

Mocht a in de toestandsvergelijking een temperatuurfunctie zijn en voorgesteld moeten worden door $a \frac{273}{T}$, dan zou men vinden, zoolang T_1 en T_2 weinig verschillen en p_1 en p_2 niet groot zijn:

$$T_1 - T_2 = \frac{2}{m} \frac{273}{c_p} \left[3\,a \left(\frac{273}{T_1} \right)^2 - b \right] \left(p_2 - p_1 \right).$$

Het is nog onzeker, welke dezer twee formules de waarnemingen van KELVIN en JOULE beter wedergeeft. Het is opmerkelijk in hoe hooge mate deze afkoeling, zooals trouwens alles wat warmtehoeveelheden betreft, verschillend gevonden wordt als a een temperatuurfunctie is.

De juiste kennis van dit proces is in den laatsten tijd noodzakelijker dan vroeger gebleken, sedert LINDE dit proces heeft leeren toepassen ter verkrijging van zeer lage temperaturen — en sedert in het LINDE-apparaat deze wijze van uitzetting wordt toegepast om lucht vloeibaar te maken.

Stellen we de energie per gewichtseenheid van het gas onder den druk p_1 voor door ϵ_1. Zij het spec. volume v_1 en de temperatuur T_1.

---

[1]) Die Continuität etc., IIte Auflage Seite 123.

Voor het gas onder den druk p_2 stellen wij deze grootheden voor door ε_2, v_2, T_2. Dan wordt het proces voorgesteld door de formule:

$$\varepsilon_1 + p_1 v_1 - p_2 v_2 = \varepsilon_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

of

$$\varepsilon_1 + p_1 v_1 = \varepsilon_2 + p_2 v_2$$

Met het door GIBBS gekozen symbool $\chi = \varepsilon + pv$, kunnen wij het proces dus kort voorstellen door

$$\chi_1 = \chi_2 \, .$$

De levende kracht der voortgaande beweging kan verwaarloosd worden, als de snelheid der beweging gering is. Bovendien kan de doorsnede der buis vóór en achter de kraan zoo gekozen worden, dat de snelheid als onveranderlijk beschouwd kan worden. Wij kunnen dus door ε voorstellen de thermodynamische energie van een gas, dat in den evenwichtstoestand zou verkeeren.

Uit de vergelijking: $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$ vinden wij, als wij als toestandsvergelijking aannemen: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a f(T)}{v^2}$

$$\varepsilon = \varphi(T) - \frac{a}{v}\Big[f(T) - Tf'(T)\Big] \, .$$

De beteekenis van $\varphi(T)$ vinden wij uit $c_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v$ waaruit volgt:

$$c_v = \varphi'(T) + \frac{a}{v} T f''(T) \, .$$

De beteekenis van $\varphi'(T)$ is dus de waarde der spec. warmte bij $v = \infty$, welke wij door $c_{v=\infty}$ zullen voorstellen. Denken wij in zeer verdunden toestand de stof te bestaan uit moleculen, die niet met de temperatuur veranderen, dan kunnen wij $c_{v=\infty} = \varphi'(T) =$ constant stellen en dus $\varphi(T) = T c_{v=\infty}$ stellen. De grootheid ε wordt dan:

$$\varepsilon = T c_{v=\infty} - \frac{a}{v}\Big[f(T) - Tf'(T)\Big] \, .$$

Schrijven wij:

$$pv = RT + RT\frac{b}{v-b} - \frac{a}{v} f(T) \; ,$$

dan wordt de waarde van χ de volgende:

$$\chi = (c_{v=\infty} + R)T - \frac{a}{v}\left[2f(T) - Tf'(T)\right] + RT\frac{b}{v-b}$$

of

$$\chi = \underset{p=0}{c}\,T \quad - \quad \frac{a}{v}\left[2f(T) - Tf'(T)\right] + RT\frac{b}{v-b}\,.$$

Met behulp dezer waarde van χ voert $\chi_1 = \chi_2$ tot de volgende formule:

$$c_p\,(T_1 - T_2) = \left\{\frac{a}{v_1}\left[2f(T_1) - T_1 f'(T_1)\right] - \frac{RT_1\,b}{v_1 - b}\right\} -$$

$$- \left\{\frac{a}{v_2}\left[2f(T_2) - T_2 f'(T_2)\right] - \frac{RT_2\,b}{v_2 - b}\right\}.$$

Willen wij a en b de waarde doen behouden, die zij in de toestandsvergelijking hebben, waarin de druk van 1 atm. gelijk aan eenheid van druk is gekozen, en het volume dat de gewichtseenheid van het gas onder dien druk en bij 0° inneemt als eenheid van volume, dan neemt deze laatste formule de volgende gedaante:

$$c_p\,(T_1 - T_2) = \frac{2}{m}\,273\left\{\frac{a}{v_1}\left[2f(T_1) - T_1 f'(T_1)\right] - \frac{RT_1 b}{v_1 - b}\right\} -$$

$$- \frac{2}{m}\,273\left\{\frac{a}{v_2}\left[2f(T_2) - T_2 f'(T_2)\right] - \frac{RT_2 b}{v_2 - b}\right\}.$$

Denken wij v_2 groot genoeg om de grootheden $\frac{a}{v_2}$ en $\frac{RT_2\,b}{v_2 - b}$ of $\frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t_2)\,b}{v_2 - b}$ te kunnen verwaarloozen, dan wordt de afkoeling bepaald door de waarde welke $\frac{a}{v_1}\left[2f(T_1) - T_1 f'(T_1)\right] - \frac{RT_1 b}{v_1 - b}$ bezit. Laten wij bij gegeven T_1, v_1 alle waarden doorloopen van af $v_1 = \infty$ tot $v_1 = b$, en denken wij T_1 zoo gekozen dat

$$a\left[2f(T_1) - T_1 f'(T_1)\right] > (1+a)(1-b)(1+\alpha t_1)\,b\,,$$

dan zal de waarde der uitdrukking:

$$\frac{a}{v_1}\left[2f(T_1) - T_1 f'(T_1)\right] - \frac{RT_1 b}{v_1 - b}$$

beginnen met 0; daarna zal deze uitdrukking een positieve waarde verkrijgen, welke tot een maximum klimt, daarna zal zij weder afnemen en na door 0 gegaan te zijn zelfs negatief kunnen worden.

Uit deze opmerking blijkt, dat bij gegeven waarde voor T_1 er een zoodanige waarde aan v_1 en dus ook aan p_1 gegeven kan worden, dat de afkoeling een maximumwaarde bedraagt; of met andere woorden, dat er in het apparaat van LINDE een gunstigste waarde is voor p_1. Het bestaan van zulk een gunstigste waarde volgt natuurlijk in geenen deele uit de benaderde empirische formule van Lord KELVIN en JOULE, waarop men zich gewoonlijk beroept ter verklaring van het LINDE-proces. Toch is het bestaan van een gunstigste werking opgemerkt, maar deze wordt dan aan een geheel andere oorzaak toegeschreven. Zoo leest men in „La liquéfaction des gaz. J. CAURO, pag. 33" daaromtrent het volgende: „Comme „la production frigorifique de l'appareil dépend de la différence de „pression $p_1 - p_2$ avant et après l'écoulement et que, d'un autre „côté, le travail de compression est fonction du quotient de ces „mêmes pressions $\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$, il est clair, que l'avantage est d'avoir une „grande différence de pression, mais en même temps un rapport „aussi faible que possible entre ces mêmes pressions."

In deze zinsnede wordt zeer groot gewicht toegekend aan de hoeveelheid warmte, welke ontwikkeld wordt bij het samenpersen van het gas, dat onder den druk p_2 terugkeert, tot den oorspronkelijken druk p_1 — en die warmte is zeker aanzienlijk, en des te aanzienlijker naar mate p_2 kleiner is bij gegeven p_1. Zij is zelfs grooter dan de warmte die vernietigd wordt bij het weder dalen tot den druk p_2. Maar juist in den toestel van LINDE wordt de kunstgreep toegepast, dat de ontwikkelde warmte vrij komt in een geheel ander gedeelte van het apparaat, dan waar de koude voortgebracht wordt; en het door de samenpersing verwarmde gas verliest deze warmte vóór het de afkoelingsspiraal bereikt o.a. door het strijken door het koudmakend mengsel, dat dient om het gas te drogen. En als dit niet voldoende was voor het wegnemen van de warmte, welke door de samendrukking ontstaat, zou het weinig moeite kosten, meer afdoende middelen daartoe te bedenken.

Maar in de aangehaalde zinsnede wordt de gewone fout begaan, waartegen ik hier wil waarschuwen, om n.l. de afkoeling evenredig aan $p_1 - p_2$ te stellen — of in elk geval te wachten dat met het toenemen van $p_1 - p_2$ ook de afkoeling toeneemt.

Om de voorwaarde, waarbij de afkoeling het grootst is, te vinden, kunnen wij χ_1 beschouwen als afhankelijk van T_1 en p_1 en χ_2 als

afhankelijk van T_2 en p_2. De waarde van T_1 denken wij gegeven, evenzoo de waarde van p_2. Dan levert:

$$\chi_1 = \chi_2$$

$$\left(\frac{\partial \chi_1}{\partial p_1}\right)_{T_1} dp_1 = \left(\frac{\partial \chi_2}{\partial T_2}\right)_{p_2} dT_2.$$

Zal T_2 een minimum zijn, en dus de afkoeling een maximum, dan moet $\left(\frac{\partial \chi_1}{\partial p_1}\right)_{T_1}$ en dus ook $\left(\frac{\partial \chi_1}{\partial v_1}\right)_{T_1}$ gelijk 0 zijn.

Bijgevolg

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} + \left[\frac{\partial (p_1 v_1)}{\partial v_1}\right]_{T_1} = 0$$

of

$$\frac{a}{{v_1}^2}\left\{2 f(T_1) - T_1 f'(T_1)\right\} = \frac{RT_1}{(v_1 - b)^2}.$$

Deze vergelijking wordt, als a onveranderlijk gedacht wordt:

$$\frac{2\,a}{{v_1}^2} = \frac{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t_1)}{(v_1 - b)^2}.$$

Wordt daarentegen $a \frac{273}{T}$ gesteld, zooals CLAUSIUS bij CO_2 stelt, dan vindt men

$$\frac{3\,a}{{v_1}^2} = \frac{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t_1)^2}{(v_1 - b)^2}.$$

Om noodelooze berekeningen te vermijden, zal ik in het volgende alleen de gevolgen nagaan als a standvastig gesteld wordt.

Dan vinden wij dus

$$\left(\frac{v_1}{v_1 - b}\right)^2 = \frac{2\,a}{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t_1)} = \frac{27}{4}\ \frac{T_\kappa}{T_1}.$$

Had men de waarde gezocht van v, waarvoor pv een minimumwaarde bezit, dan had men verkregen

$$\left(\frac{v'}{v' - b}\right)^2 = \frac{27}{8}\ \frac{T_\kappa}{T_1}.$$

Hieruit blijkt dat de waarde v_1, waarvoor een maximum afkoe-

ling verkregen wordt, dezelfde is als die, waarvoor pv een minimumwaarde heeft bij een temperatuur gelijk aan de helft van T_1.

Had men de waarde van v_1 berekend waarvoor de afkoeling $= 0$ is, altijd in de onderstelling dat $\frac{a}{v_2}$ en $\frac{b}{v_2 - b}$ verwaarloosd mogen worden, dan had men gevonden:

$$\frac{v_1}{v_1 - b} = \frac{2\,a}{(1 + a)(1 - b)\,b\,(1 + \alpha t_1)} = \frac{27}{4}\,\frac{T_\varkappa}{T_1},$$

terwijl men voor de waarde v_1 waarvoor pv_1 weder de limietwaarde RT_1 bezit, verkrijgt:

$$\frac{v'}{v' - b} = \frac{a}{(1 + a)(1 - b)\,b\,(1 + \alpha t_1)} = \frac{27}{4}\,\frac{T_\varkappa}{T_1}.$$

Ook hierbij komt men dus tot de uitkomst, dat de waarde van v_1, waarvoor de afkoeling $= 0$ is, dezelfde is als die waarvoor pv weder de limietwaarde bezit bij een temperatuur $= \frac{T_1}{2}$.

Door deze opmerking zijn wij in staat, als wij den gang van pv kennen, ook tot de omstandigheden der besproken afkoeling te besluiten.

Zoo vinden wij èn het minimumproduct van pv èn de waarde van $pv = RT$ bij $v = \infty$ als $T = \frac{27}{8}\,T_\varkappa$ — terwijl wij de maximum-afkoeling en de afkoeling $= 0$ mede bij $v = \infty$ vinden bij een temperatuur die 2 maal hooger is. Dit beteekent voor het product pv, dat het bij elke eindige waarde van v grooter dan RT gevonden wordt — en voor de afkoeling dat het bij elke waarde van v negatief is. Bij $T > \frac{27}{4}\,T_\varkappa$ zal dus een proces, waarbij $\chi_1 = \chi_2$ is, altijd zoo verloopen dat het gas verwarmd uitstroomt. Daar voor waterstof $T = 40°$ kan gesteld worden, zal dus bij $T > 270°$, en dus bij de proef van Lord KELVIN en JOULE, verwarming moeten zijn voorgekomen [1]). Daar de proef gedaan is bij $t = 17°$ of $T = 290°$, kan, als wij onze temperatuurgrenzen juist hebben bepaald, slechts een geringe verwarming zijn waargenomen. Als a afhankelijk van de temperatuur gesteld wordt, worden deze grenzen door andere ver-

---

[1]) Men zie o.a. KAMERLINGH ONNES, Verslag Febr. 1895.

houdingen aangegeven. Maar het bestaan van zulk een temperatuurgrens is boven twijfel verheven.

Naarmate wij T lager nemen, zal de waarde van v kleiner worden, zoowel voor de maximum-afkoeling, als voor de grens tusschen afkoeling en verwarming. Stellen wij bijv. $T = 2\, T_{\varkappa}$, wat bij lucht, dat eenigszins onder 0° CELSIUS is afgekoeld, het geval is, dan vinden wij voor de waarde van v voor de maximumafkoeling $2{,}2\, b$, en voor de waarde van v, voor een afkoeling $= 0$ een bedrag $= \frac{27}{19}\, b$. Deze waarden zijn voor $T = T_{\varkappa}$ gedaald op $^5/_3\, b$ en $\frac{27}{23}\, b$.

Door eliminatie van T vindt men voor de meetkundige plaats der punten van maximumafkoeling in het p,v diagram

$$p = \frac{a}{b}\ \frac{2\,v - 3\,b}{v^2}$$

Stelt men $\frac{1}{v} = \varrho$ (densiteit), dan vindt men de parabool

$$p = \frac{a}{b}\,(2\,\varrho - 3\,b\,\varrho^2),$$

welke $p = 0$ geeft voor $\varrho = 0$ en $\varrho = \frac{2}{3}\,\frac{1}{b}$. De maximumwaarde van p, welke bij $\varrho = \frac{1}{3\,b}$ gevonden wordt, is gelijk aan $\frac{a}{3\,b^2}$ of $= 9\,p_k$. Bij lucht (dat wij eenvoudigheidshalve hier als enkelvoudige stof behandelen) bedraagt deze minimumdruk $9 \times 39 = 351$ atmosferen.

Tot het bestaan van een dergelijke parabool voor de punten, waar pv minimumwaarde heeft, is uit de waarneming omtrent (pv) van AMAGAT door BELTRAMI besloten.

Voor de punten, waarvoor de afkoeling $= 0$ is, vindt men

$$p = \frac{a}{b}\ \frac{2\,v - b}{v^2}$$

of

$$p = \frac{a}{b}\,(2\,\varrho - b\,\varrho^2).$$

Dus eveneens een parabool in het p, ϱ diagram.

Door eliminatie van v_1 verkrijgt men een betrekking tusschen p_1 en T_1, welke de volgende gedaante heeft:

$$p_1 = 27\, p_x \left[1 - \sqrt{\frac{4}{27}\frac{T}{T_x}}\right] \left[3\sqrt{\frac{4}{27}\frac{T}{T_x}} - 1\right].$$

De maximumwaarde van p_1 vinden wij bij $T = 3\, T_x$, en zooals hiervoor reeds opgegeven is, gelijk aan $9\, p_x$. Dus bij lucht $9 \times 39 = 351$.

Voor $T = 2\, T_x$ vinden wij $p_1 = 304$ atmosferen, en voor
$T = T_x$ $p_1 = 100$ „

De standvastige waarde welke in den toestel van LINDE gekozen is, kan geacht worden het arithmetisch midden te zijn, van wat de gunstigste druk zou zijn aan het begin en aan het einde van het proces.

Maar tegelijk kunnen wij uit de omstandigheid dat p_1 een functie van T_1 is, besluiten dat een machine, welke theoretisch volmaakt werken zou, den druk p_1 zou moeten kunnen regelen naar de temperatuur welke in de binnenste spiraal heerscht.

De getallenwaarden van den druk, en de temperatuurgrenzen welke gevonden zijn, zullen met de gebezigde toestandsvergelijking veranderen. Maar al kan dus tengevolge van de onvolkomenheden der toestandsvergelijking de absolute juistheid der getalwaarden niet gewaarborgd worden, zoo kan toch wel aangetoond worden, dat uit elke toestandsvergelijking, die behoorlijk rekenschap geeft van den proefondervindelijk gebleken gang van het product pv, het bestaan van een druk, waarbij de afkoeling gelijk aan 0 is, volgt, en dus ook het bestaan van een druk, waarbij de afkoeling maximumwaarde heeft. Zoolang nl. $p_1 v_1 < p_2 v_2$ is, zal de resulteerende uitwendige arbeid de afkoeling bevorderen. Met een druk, waarbij $p_1 v_1$ minimum waarde heeft, is deze invloed het grootst. Is $p_1 v_1$ weder gelijk $p_2 v_2$ geworden, dan is de afkoeling even groot als bij geheele vrije uitzetting het geval zou zijn. Maar bij nog grooteren druk stijgt $p_1 v_1$ boven $p_2 v_2$ en onbeperkt tot een limietwaarde, welke ∞ is; zoodat elke afkoeling, welke het onmiddellijk gevolg der vrije uitzetting zou zijn, door dat bedrag van $p_1 v_1 - p_2 v_2$ kan worden tenietgedaan. Eerst wanneer wij ook voor de afkoeling bij vrije uitzetting een oneindig groote waarde zouden aannemen, zou de bovenstaande redeneering niet overtuigend zijn. Maar dat zal door niemand aangenomen worden.

Wij kunnen de maximumafkoeling onder de volgende eenvoudige gedaante brengen:

$$T_1 - T_2 = \frac{2}{m}\,\frac{273}{c_p}\,\frac{2a}{b}\left(\frac{b}{v_1}\right)^2$$

of

$$T_1 - T_2 = \frac{2}{m} \frac{273}{c_p} \frac{2a}{b} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{4}{27} \frac{T_1}{T_\varkappa}} \right\}^2$$

of

$$T_1 - T_2 = \frac{27\, T_\varkappa}{2\, m\, c_p} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{4}{27} \frac{T_1}{T_\varkappa}} \right\}^2.$$

Hieruit vinden wij bij $T_1 = 2\, T_\varkappa$ de waarde van 55°.

Eigenlijk moeten wij van deze 55° een zeker bedrag aftrekken, omdat de tegendruk p_2 niet verwaarloosd mag worden. Stellen wij dit op $0{,}265 \times 20$. Dan kunnen wij de afkoeling, als de tegendruk 20 atm. bedraagt, en p_1 de gunstigste waarde heeft, bij $T_1 = 2\, T_\varkappa$ op 50° stellen. Volgens de benaderde formule zouden wij ruim 75° vinden.

Bij afnemende waarde van T_1 neemt de maximumafkoeling toe, daar $\left\{ 1 - \sqrt{\frac{4}{27} \frac{T_1}{T_\varkappa}} \right\}^2$ met T_1 afneemt.

Schrijven wij

$$\frac{T_1 - T_2}{T_\varkappa} = \frac{27}{2\, m\, c_p} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{4}{27} \frac{T_1}{T_\varkappa}} \right\}$$

dan blijkt dat voor alle gassen waarvoor $m\, c_p$ evengroot is, en dit is voor alle twee-atomige het geval, als $\frac{T_1}{T_\varkappa}$ dezelfde waarde heeft, ook $\frac{T_1 - T_2}{T_\varkappa}$ evengroot is.

Schrijven wij

$$\frac{m\, c_p\, (T_1 - T_2)}{T_\varkappa} = \frac{27}{2} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{4}{27} \frac{T_1}{T_\varkappa}} \right\}^2$$

dan besluiten wij, dat bij gelijke waarde van $\frac{T_1}{T_\varkappa}$, voor alle stoffen de bij de uitzetting vernietigde warmte een gelijke fractie is van $T_\varkappa$ of T_1, en dus van de levende kracht der progressieve beweging.

Het behoeft nauwelijks opgemerkt te worden, dat als de uitzetting langs adiabatischen weg had kunnen plaatsgrijpen, de afkoeling veel aanzienlijker zou geweest zijn.

Uit de toestandsvergelijking:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b \right) = RT\,,$$

volgt voor de gedaante van de isentroop:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(v - b\right)^{\varkappa} = C,$$

waarin $\varkappa$ de waarde van $\left(\frac{c_p}{c_v}\right)$ voorstelt bij oneindige verdunning.

Door eliminatie van p vindt men $T(v - b)^{\varkappa - 1} = C_1$.

Neemt men $T_1 = 2\, T_k$ en voor v_1 de waarde voor de grootste afkoeling volgens het proces $\chi_1 = \chi_2$, dus $v_1 = 2{,}2\, b$, en voor v_2 een waarde, die met $p_2 = 20$ atm. overeenkomt, dan zou bij die eene uitzetting de lucht reeds tot vèr beneden het kritisch punt zijn afgekoeld. Lord RAYLEIGH heeft er reeds op gewezen, dat het LINDE-proces zou kunnen verbeterd worden door van het uitzettende gas meer arbeid te vorderen. Een inrichting te vinden, die een isentropisch proces meer nadert, dan in het LINDE-apparaat geschiedt, blijft dus wenschelijk.

Wiskunde. — De Secretaris biedt, namens den Heer SCHOUTE voor de Werken der Akademie eene verhandeling aan, getiteld: *„Les hyperquadriques dans l'espace à quatre dimensions. Etude de géométrie énumérative."*

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt voor het Verslag een opstel aan, getiteld: *„Ruimtekrommen van den vijfden graad en het eerste geslacht."*

1. Door centrale projectie kan een ruimtekromme van den vijfden graad en het eerste geslacht omgezet worden in een vlakke kromme van den vijfden graad met vijf dubbelpunten. Derhalve komen in elk punt der ruimte *vijf* koorden of bisecanten der ruimtekromme R_5 samen.

Wordt het projectiecentrum op R_5 genomen, dan verkrijgt men een kromme van den vierden graad met twee dubbelpunten. Hieruit blijkt, dat men door elk punt van R_5 *twee* trisecanten kan trekken.

2. De bisecanten, welke op de willekeurige rechte l rusten, vormen een oppervlak Δ, waarop l een vijfvoudige lijn is. Daar nu in elk door l gebracht vlak tien koorden liggen, is het regelvlak Δ van den graad *vijftien*.

Behalve de viervoudige kromme R_5 bevat $\mathcal{A}$ een dubbelkromme, waarvan wij den graad zullen bepalen.

Liggen de punten A_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) met l in een vlak, dan behooren de vijftien punten $B \equiv (A_i A_k, A_l A_m)$ tot de bedoelde dubbelkromme.

Om te vinden hoeveel punten B op l zijn gelegen, voegen wij aan het snijpunt van l en $A_i A_k$ de punten toe, welke l gemeen heeft met de rechten $A_l A_m$, $A_m A_n$ en $A_n A_l$; de punten van l worden daardoor gerangschikt in een verwantschap (15,15). Twee aan elkaar toegevoegde punten kunnen slechts dan samenvallen, wanneer een punt B op l ligt. Met zulk een punt komen in de verwantschap nog dertien punten overeen, die van B verschillen; dus vertegenwoordigt B *twee* coïncidenties. Derhalve bevat l vijftien punten B en is de bedoelde dubbelkromme van den *dertigsten* graad.

3. Als l een punt S met R_5 gemeen heeft, splitst $\mathcal{A}_{15}$ zich in den kegel van den vierden graad, die R_5 uit S projecteert, en in een oppervlak $\mathcal{A}_{11}$, waarop R_5 een drievoudige kromme is, terwijl l een vijfvoudige lijn blijft. Uit een eenvoudige beschouwing volgt verder, dat de dubbelkromme nu van den *achtsten* graad is.

4. Gaat l over in een bisecante b, dan scheiden zich twee kegelvlakken af. Het overgebleven regelvlak $\mathcal{A}_7$ heeft de viervoudige rechte b en de dubbelkromme R_5. De dubbelkromme (B) vervalt hier.

Wordt elk der drie met b in een vlak gelegen punten van R_5 toegevoegd aan de koorde, welke de overige twee verbindt, dan zijn de bisecanten van het regelvlak $\mathcal{A}_7$ daardoor in projectief verband gebracht met de punten van R_5.

Een willekeurige vlakke doorsnede van $\mathcal{A}_7$ is dus, evenals R_5, van het *eerste geslacht*, moet dus veertien dubbelpunten of daarmede gelijkwaardige singulariteiten bezitten. Nu heeft deze snijkromme vijf dubbelpunten op R_5 en een viervoudig punt op b. De ontbrekende drie dubbelpunten kunnen blijkbaar slechts vertegenwoordigd worden door een drievoudig punt, dat afkomstig is van een drievoudige beschrijvende lijn van $\mathcal{A}_7$, dus van een trisecante der ruimtekromme.

Een bisecante wordt dus, buiten R_5, slechts door één trisecante gesneden.

5. Daar b in elk van haar steunpunten twee trisecanten ontmoet, vormen de *trisecanten* van R_5 een *regelvlak* T_5 van den *vijfden graad*, waarvan R_5 dubbelkromme is. Daar T_5 blijkbaar geen andere dub-

belkromme kan hebben, is ook dit oppervlak van het *eerste geslacht.*

Op een trisecante t rusten in elk van haar punten twee bisecanten, terwijl elk door t gelegd vlak een koorde bevat. Alle deze bisecanten vormen dus een kubisch regelvlak Δ_3 met dubbelrechte t. De enkelvoudige richtlijn u is blijkbaar een unisecante van R_5. Op het door u bepaalde regelvlak Δ_{11} maakt t natuurlijk deel uit van de boven genoemde dubbelkromme.

De dubbelpunten der involutie, welke de rechten van Δ_3 op u insnijden, leveren elk twee samenvallende koorden; u is bijgevolg de doorsnede van twee dubbelraakvlakken.

6. Een kegelsnede Q_2, welke met R_5 vijf punten gemeen heeft, wordt door geen trisecante in een buiten R_5 gelegen punt gesneden; immers in haar steunpunten heeft zij tien punten met T_5 gemeen.

Het oppervlak Γ dat gevormd wordt door de kegelsneden Q_2, waarvan de vlakken door de rechte c gaan, wordt door elke trisecante in drie punten gesneden; Γ is dus een kubisch oppervlak.

De rechte c ontmoet vijf op Γ_3 gelegen trisecanten, dus ook vijf tot dit oppervlak behoorende bisecanten. Daar c door de Q_2 van Γ_3 in een involutie gesneden wordt, zijn er twee kegelsneden Q_2, die haar aanraken.

Wanneer c overgaat in een unisecante, dan is haar steunpunt S een dubbelpunt van Γ_3. Door S gaan behalve c nog vijf rechten van Γ_3; twee daarvan zijn trisecanten, de overige drie moeten bisecanten wezen, welke door de andere op c rustende trisecanten aangevuld worden tot ontaarde kegelsneden Q_2.

Wordt c koorde, dan heeft Γ_3 twee dubbelpunten, die elk twee tot Γ_3 behoorende bisecanten en twee eveneens op het oppervlak gelegen trisecanten dragen.

Is eindelijk c een trisecante, dan gaat Γ_3 over in het boven gevonden regelvlak Δ_3.

Dus: *Alle kegelsneden Q_2, welke een gegeven rechte twee maal snijden, vormen een kubisch oppervlak.*

7. *De kegelsneden Q_2, die door het willekeurig gekozen punt P gaan, vormen een kubisch oppervlak Π_3 met dubbelpunt P.*

Immers door P en het op R_5 gelegen punt S gaat slechts een Q_2, want op het door PS bepaalde kubisch oppervlak Γ_3 is PS een enkelvoudige rechte. Hieruit volgt, dat R_5 een enkelvoudige kromme is van het oppervlak Π, zoodat dit door een trisecante in drie punten gesneden wordt. En daar een door P getrokken rechte in

het algemeen met slechts *een* Q_2 twee punten gemeen heeft, waarvan er een in P ligt, is P een dubbelpunt van Π_3.

Op dit oppervlak liggen de vijf bisecanten, die in P samenkomen, benevens de vijf trisecanten, die hen tot kegelsneden Q_2 aanvullen. De quadratische kegel, welke door deze vijf koorden bepaald wordt, snijdt Π_3 volgens een rechte p, waarop de genoemde trisecanten moeten rusten; p heeft derhalve geen punt gemeen met R_5. Daar verder elke willekeurige rechte uit P slechts *een* Q_2 van Π_3 bepaalt, moeten de vlakken der op Π_3 gelegen kegelsneden Q_2 een bundel vormen; de vlakken der boven genoemde ontaarde Q_2 gaan door p, dus is p de as van dien bundel. De overige tien rechten van Π_3 zijn blijkbaar unisecanten van R_5.

8. De door P bepaalde *as* p kan niet tot een tweede oppervlak Π_3 behooren, want de vijf op p rustende trisecanten bepalen met p de bisecanten, die elkaar in P snijden.

Als P op R_5 ligt, is p geheel onbepaald.

Neemt men P op een trisecante t, dan gaan door dat punt twee bisecanten, die met t kegelsneden Q_2 vormen; de as p valt dus langs t, wat trouwens ook hieruit volgt, dat Π_3 dan in het bij t behoorende oppervlak Λ_3 overgaat.

9. Laat men P de rechte a_1 doorloopen, dan beschrijft de *as* p een *kubisch regelvlak* Δ_3, waarvan a_1 de enkelvoudige richtlijn is. Immers, zijn P' en P'' de snijpunten van a_1 met een Q_2, dan ligt deze kegelsnede op de bij P' en P'' behoorende oppervlakken Π_3' en Π_3''; haar vlak bevat derhalve de overeenkomstige assen p' en p''.

Tot Δ_3 behooren blijkbaar de vijf trisecanten, die op a_1 rust en in hun steunpunten wordt R_5 door Δ_3 gesneden. Zij ontmoeten verder de *dubbelrechte* a_2 van Δ_3.

Deze trisecanten liggen tevens op het regelvlak Δ_3' dat a_2 tot enkelvoudige richtlijn heeft; op dit oppervlak is a_1 blijkbaar de dubbelrechte.

De rechten a_1 en a_2 zijn dus aan elkaar toegevoegd in een wederkeerige overeenkomst.

Is a_1 zelf een as, dan bevat elk door deze rechte gebracht vlak slechts *een* as p, die van a_1 verschilt. Het oppervlak Δ_3 wordt dan een regelvlak van CAYLEY en a_2 valt samen met a_1.

In de bedoelde overeenkomst (a_1, a_2) is derhalve elke as aan zich zelf toegevoegd. Dit geldt natuurlijk ook voor alle *trisecanten*, omdat deze beschouwd moeten worden als assen van elk harer punten.

10. De vijf trisecanten, welke door a_1 en door a_2 gesneden worden, liggen ook op het door a_1 bepaalde oppervlak Γ_3; dit bevat dus tevens de rechte a_2.

De beide met a_1 in een vlak ω gelegen assen p' en p'' snijden elkaar derhalve in het punt O, dat de door ω bepaalde kegelsnede Q_2 met a_2 gemeen heeft.

Uit de wederkeerige betrekking tusschen a_1 en a_2 volgt nu, dat Γ_3 ook alle Q_2 bevat, waarvan de vlakken door a_2 gaan. Op a_2 rusten dus vijf tot Γ_3 behoorende bisecanten.

Noemen we, in overeenstemming met een bekende notatie, de vijf trisecanten achtereenvolgens b_3, b_4, b_5, b_6 en c_{12}, dan worden de vijf bisecanten, welke op a_1 rusten, door c_{13}, c_{14}, c_{15}, c_{16} en b_2 aangewezen, en ontmoet a_2 de bisecanten c_{23}, c_{24}, c_{25}, c_{26} en b_1. Het is gemakkelijk in te zien, dat de overige tien rechten van Γ_3, n.l. a_3, a_4, a_5, a_6, c_{34}, c_{35}, c_{36}, c_{45}, c_{46}, c_{56} elk *een* punt met R_5 gemeen hebben.

11. Laat P eenig punt zijn van de Q_2, die a_1 in P' en P'' ontmoet. Nu moeten de assen p en p' elkaar op Q_2 snijden; p zal dus gaan door het snijpunt O van p' en p''.

Bij gevolg gaan de assen p, die in een vlak ω liggen, door een punt O van de door ω bepaalde kegelsnede Q_2.

Daar, zooals boven bleek, O de rechte a_2 doorloopt, wanneer ω om a_1 wentelt, zijn O en ω *nulpunt* en *nulvlak* met betrekking tot een *lineair complex*, waarvan a_1 en a_2 *toegevoegde rechten*, de assen p en de trisecanten t *stralen* zijn.

12. Daar de kegelsneden Q_2, die R_5 in P en P' snijden, een kubisch oppervlak vormen, ontmoet een rechte l, die α punten met R_5 gemeen heeft, $(3-\alpha)$ door P en P' getrokken krommen Q_2.

R_5 is dus een $(3-\alpha)$-voudige kromme van het oppervlak Φ, dat de Q_2 bevat, welke door P gaan en op l rusten. Daar nu een trisecante geen dier kegelsneden buiten R_5 kan ontmoeten, is Φ een oppervlak van den graad $3\,(3-\alpha)$.

Van de $3\,(3-\alpha)$ punten, welke Φ met de β-secante m gemeen heeft, liggen er $\beta\,(3-\alpha)$ op R_5. De overige $(3-\alpha)\,(3-\beta)$ snijpunten bepalen even zoo vele kegelsneden Q_2, die op l en op m rusten en tevens door P gaan.

Hieruit volgt dan weder, dat alle door l en m gesneden Q_2 een oppervlak Ψ zullen vormen, waarop R_5 een $(3-\alpha)\,(3-\beta)$-voudige kromme is. Maar dan moet Ψ een oppervlak van den graad $3\,(3-\alpha)\,(3-\beta)$ zijn.

Merken wij nu op, dat een γ-secante n door Ψ in $(3-\alpha)(3-\beta)\gamma$ op R_5 gelegen punten, dus in $(3-\alpha)(3-\beta)(3-\gamma)$ buiten deze kromme liggende punten wordt gesneden, dan blijkt, dat *drie rechten, die achtereenvolgens α, β en γ punten met R_5 gemeen hebben, $(3-\alpha)(3-\beta)(3-\gamma)$ op hun rustende kegelsneden Q_2 bepalen.*

Drie willekeurige bisecanten ontmoeten dus slechts één kegelsnede Q_2.

13. Laat C_2 een kegelsnede zijn, die met R_5 *geen* punt gemeen heeft. Het oppervlak Π_3, waarvan het dubbelpunt P op C_2 ligt, snijdt deze kromme nog in vier punten P'; derhalve is C_2 een viervoudige kromme van de meetkundige plaats Σ der kegelsneden Q_2, die elk twee punten met C_2 gemeen hebben.

De kegelsnede Q_2, die in het vlak Φ van C_2 ligt, behoort zesmaal tot de doorsnede van Σ met Φ.

Daar verder elke in Φ gelegen bisecante van R_5 een Q_2 van Σ bepaalt, is dit oppervlak van den graad $4 \times 2 + 6 \times 2 + 10 = 30$.

Door het in Φ gelegen punt S_k van R_5 gaan tien Q_2 van Σ_{30}, n.l. de vier kegelsneden, welke door de koorden $S_k S_l$ bepaald worden en de zesmaal te tellen Q_2, die alle punten S_k bevat. Derhalve is R_5 een tienvoudige kromme.

Ontaardt C_2 in twee rechten l en m, die elkaar in P snijden, dan bestaat de meetkundige plaats uit het kubische oppervlak Π_3, dat bij P behoort, en het oppervlak Ψ_{27} gevormd door de kegelsneden Q_2, die op l en m rusten. En nu is R_5 volgens 12. een negenvoudige kromme van Ψ_{27} en volgens 7. enkelvoudig op Π_3, dus, in overeenstemming met het bovenstaande, tienvoudig op $\Sigma_{30} \equiv \Psi_{27} + \Pi_3$.

Wanneer C_2 met R_5 α punten gemeen heeft, vindt men op overeenkomstige wijze, dat de kegelsneden Q_2, welke C_2 in twee niet op R_5 gelegen punten ontmoeten, een oppervlak vormen van den graad $^3/_2(4-\alpha)(5-\alpha)$, waarop R_5 een kromme is van de veelvoudigheid $^1/_2(4-\alpha)(5-\alpha)$, terwijl C_2 een $(4-\alpha)$-voudige lijn is.

14. Wij zullen nog bepalen hoeveel kegelsneden Q_2 op de α-kegelsnede C_2, de β-kegelsnede D_2 en de γ-kegelsnede E_2 rusten.

Het oppervlak Γ_3 der kegelsneden Q_2, die R_5 in P en P' snijden, heeft met C_2 $(6-\alpha)$ punten gemeen. Derhalve is R_5 een $(6-\alpha)$-voudige kromme van de meetkundige plaats der Q_2, die door P gaan en C_2 ontmoeten; dit oppervlak is dan van den graad $3(6-\alpha)$.

Van zijn doorsneden met D_2 liggen er $(6-\alpha)(6-\beta)$ buiten R_5, waaruit blijkt dat R_5 een $(6-\alpha)(6-\beta)$-voudige kromme is van het oppervlak der Q_2 die op C_2 en D_2 rusten; dit laatste oppervlak is dan van den graad $3(6-\alpha)(6-\beta)$.

Bijgevolg zijn er $(6-\alpha)(6-\beta)(6-\gamma)$ *kegelsneden* Q_2, *die met elk der kegelsneden* C_2, D_2, E_2 *één punt gemeen hebben.*

In het bijzonder worden drie willekeurige kegelsneden Q_2 *slechts door één* Q_2 *gesneden.*

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer C. SANDERS: *Bepaling der geografische breedte van Ambriz en van San Salvador in Portugeesch West-Afrika.*

Gedurende een verblijf van verscheidene jaren op de Westkust van Afrika hield ik mij in mijn vrijen tijd zooveel mogelijk bezig met geografische opnemingen en plaatsbepalingen. Te voren kon ik voor dit doel, behalve een vrij onnauwkeurigen theodoliet welks aflezing niet verder dan tot volle minuten ging, alleen een sextant gebruiken. Nu echter heb ik mij, in overleg met Dr. E. F. VAN DE SANDE BAKHUIJZEN, die mij reeds geruimen tijd met raad en daad bijstond in mijne pogingen om op dit gebied iets bruikbaars te leveren, een voor dit doel geschikt universaal instrument aangeschaft, waardoor, naar ik hoop, mijne waarnemingen in de toekomst een aanmerkelijk hoogeren graad van nauwkeurigheid zullen bereiken.

Intusschen zijn er onder de vroegere waarnemingen reeds eenige, welker mededeeling wellicht gewenscht is, met het oog op de groote onzekerheid, die nog steeds bestaat omtrent de juiste ligging van verscheidene plaatsen aan Afrika's Zuidwestkust.

Hier zal ik mijne waarnemingen mededeelen ter bepaling van de geografische breedte van *Ambriz* en van *San Salvador* beide in Portugeesch-West-Afrika (Congogebied).

I. *Breedtebepaling van Ambriz.*

De waarnemingen werden gedaan met een sextant van WEGENER met nonius-aflezing tot 10″, en een kwikhorizon; verder werd een chronometer naar middelbaren tijd gebruikt. Waarnemingen ten opzichte van den zeehorizon verricht, alsmede eenige uitgevoerd met bovengenoemden kleinen theodoliet blijven wegens mindere nauwkeurigheid onvermeld.

De fouten van den sextant werden door Dr. KAISER te Leiden bepaald als volgt:

bij 0°	0″.0	bij 70°	+ 22″.5
10	+ 5 .5	80	+ 23 .5
20	+ 9 .5	90	+ 24 .0
30	+ 13 .0	100	+ 24 .5
40	+ 16 .0	110	+ 24 .5
50	+ 18 .7	120	+ 24 .5
60	+ 21 .0		

Tijdens de waarnemingen werd telkens onderzocht of spiegels en kijker de juiste standen innamen. Werden kleine afwijkingen ontdekt, dan werden die onmiddellijk verbeterd. De indexfout werd steeds vóór de waarnemingen bepaald door 4 tot 6 instellingen op de directe beelden, in het geval van zonswaarnemingen gelijkmatig over beide randen verdeeld. Dikwijls werd na de waarnemingen de bepaling op dezelfde wijze herhaald.

Voor de oosterlengte werd aangenomen 13° 8′ of in tijd 52 m. 32 sec. Die waarde werd afgeleid uit waarnemingen voor tijdsbepaling (8 tot 10 hoogtemetingen in de nabijheid van den 1^{en} vertikaal), en vergelijking van den aldus gevonden localen tijd met dien te Greenwich, zooals die aangegeven werd door de chronometers aan boord van verschillende schepen, die deze haven aandeden. De Engelsche admiraliteitskaart (gecorrigeerd tot 1897) geeft voor de O. Lengte van Ambriz eveneens 13° 8′.

Als voorloopige waarde van de breedte werd aangenomen 7° 50′ zuid.

De waarnemingen werden verricht vóór de oude factorij der Nieuwe Afrikaansche Handelsvennootschap en bestaan uit de drie volgende reeksen.

1. *Circummeridiaanshoogten der zon op* 10 *Mei* 1893.

Voor de herleiding der waarnemingen werd gebruikt de formule:

$$\varphi = \delta - z + \frac{\cos\varphi\cos\delta}{\sin(\delta-\varphi)} \cdot \frac{2\sin^2\frac{1}{2}t}{\sin 1''} - \frac{\cos^2\varphi\cos^2\delta}{\sin^2(\delta-\varphi)}\cot g\,(\delta-\varphi)\frac{2\sin^4\frac{1}{2}t}{\sin 1''}.$$

Hierin stelt z den afstand voor ten noorden van het zenit, terwijl zuiderbreedte als negatief beschouwd wordt. De term afhangende van $2\sin^6\frac{1}{2}t$ mocht verwaarloosd worden, daar zijn invloed zelfs bij de grootste hier gebruikte uurhoeken te gering was.

Tijdsbepalingen gaven de volgende chronometerstanden en dagelijksche gangen:

18 Maart 1893	+ 46m 56s .50	
		— 0s .24
12 April „	+ 46 50 .40	
		— 0 .23
3 Mei „	+ 46 45 .48	
		— 0 .39
3 Juni „	+ 46 33 .26	

Ten einde eene standvastige waarde voor de declinatie der zon te mogen gebruiken, werden de uurhoeken gerekend van het oogenblik der grootste hoogte berekend naar de formule:

$$t_0 = 0.255 \frac{d\delta}{dt} (tang\varphi - tang\delta)$$

waarin t_0, de uurhoek der grootste hoogte, in tijdsecunden uitgedrukt is, en $\frac{d\delta}{dt}$ de verandering der zonsdeclinatie in één uur voorstelt, in boogsecunden uitgedrukt.

De waargenomen hoogten werden verbeterd voor refractie, parallaxe en halve middellijn. De zonsplaatsen enz. werden ontleend aan de Connaissance des Temps.

Voor den tijd der waarnemingen en het gebruikte deel van den sextant werd gevonden:

Stand chronometer tot M. loc. tijd	+ 46 43ˢ.4
Indexcorrectie sextant	— 1′ 55″
Corr. v. verdeelingsfout	+ 25″
Temperatuur	27° C.
Barometerstand	760 m.M.
Doorgangstijd zon (M. loc. tijd) T	11ᵘ56ᵐ 13ˢ
Uurhoek der grootste hoogte t_0	— 4ˢ.5
Declinatie zon voor $T + t_0$	+ 17° 44′ 43″.5

De afzonderlijke waarnemingen en hare uitkomsten zijn saamgesteld in onderstaande tabel, die geene nadere toelichting behoeft.

Rand	Chron. tijd.	Uurh. t.	Aflez. Sext.	Breedte.
o	10ᵘ53ᵐ 40ˢ	— 15ᵐ 45ˢ.1	127° 45′ 40″	— 7° 50′ 3″.6
b	54 55	14 30 .1	128 54 50	49 53 .2
o	56 14	13 11 .1	127 56 20	49 59 .1
b	57 1 .5	12 23 .6	129 2 30	50 4 .4
o	57 37 .5	11 47 .6	128 1 10	50 2 .3
b	58 20	11 5 .1	129 7 30	49 45 .4
o	59 2	10 23 .1	128 5 30	50 5 .5
b	59 40	9 45 .1	129 11 20	49 48 .8
o	11 0 17 .5	9 7 .6	128 8 50	50 10 .3
b	1 6 .5	8 18 .6	129 15 5	49 47 .7

Daaruit volgt:

Breedte gemidd. naar onderrand	— 7° 50′ 4″.2
〃 〃 〃 bovenrand	49 51.9
Gemiddelde uitkomst	— 7° 49′58″.0
Verschil bovenrand—onderrand	+ 12″.3

Uit deze uitkomsten, in verband met die der 2ᵉ reeks, blijkt duidelijk dat eene constante persoonlijke fout in de opvatting van den zonsrand tot een merkbaar bedrag aanwezig is, en als gemiddelde waarde daarvan wordt uit beide reeksen samen 5″.3 gevonden. Verbetert men de afzonderlijke uitkomsten voor dit bedrag, dan verkrijgt men als middelbare fout van eene instelling ± 5″.8 en als die der einduitkomst ± 1″.8. De werkelijk daarin te vreezen fout is echter grooter, daar eene onjuistheid in de indexcorrectie op alle waarnemingen gelijkelijk overgaat. Neemt men aan dat deze op 5 instellingen berust (zie boven), en stelt daarnaar als middelbaar bedrag harer fout $\pm 5''.8 \times \sqrt{1/5} = \pm 2''.6$, dan wordt de totale middelb. fout ± 3″.2. Verder heeft, wegens de niet symmetrische ligging der waarnemingen ten opzichte van den meridiaan, eene fout in den chronometer-stand ook invloed op het eindresultaat. Behalve uit den regelmatigen gang van den chronometer in het beschouwde tijdvak, volgt echter ook uit de goede overeenstemming der uitkomsten uit het eerste en het laatste paar instellingen, nl. 58″.3 en 58″.6, dat die fout waarschijnlijk niet groot is. Eene fout in den tijd van 2^s zou de gevonden breedte met 3″.5 veranderen.

2. *Circummeridiaanshoogten der zon op* 14 *Mei* 1894.

De bepalingen werden op dezelfde wijze herleid als die van 10 Mei 1893. De zonsplaatsen enz. werden ditmaal ontleend aan den Nautical Almanac, welks grondslagen overeenkomen met die der Conn. d. T. Tijdsbepalingen gaven de volgende chronometer-standen en dagel. gangen:

12 Jan.	1894	+ 43ᵐ 44ˢ.76	
			— 0ˢ.80
26 April	〃	+ 42 21 .30	
			— 0 .99
22 Mei	〃	+ 41 55 .60	
			— 2 .01
13 Juli	〃	+ 40 11 .20	

Voor den tijd der waarnemingen en het gebruikte deel van den sextant werd gevonden:

Stand chronometer	+ 42m 3s.6
Indexcorrectie sextant	— 1′ 50″
Corr. v. verdeelingsfout	+ 25″
Temperatuur	27°
Barometer	760 mM.
Doorgangstijd zon T	11u 56m 9s.4
Uurhoek der grootste hoogte t_0	— 4s.4
Declinatie zon voor $T + t_0$	+ 18° 41′ 10″.1

De afzonderlijke waarnemingen en hare uitkomsten volgen hieronder :

Rand.	Chron. tijd.	Uurh. t.	Aflez. Sext.	Breedte.
o	11u 2m 41s	— 11m 20s.4	126° 10′ 20″	— 7° 50′ 5″.3
b	3 30	10 31.4	127 16 20	50 1 .2
o	4 17	9 44.4	126 14 50	50 8 .8
b	5 18	8 43.4	127 21 10	49 58 .7
o	6 9	7 52.4	126 19 50	49 54 .1
b	6 54	7 7 4	127 25 10	49 43 .0
o	7 42	6 19.4	126 22 20	50 9 .7
b	8 24	5 37.4	127 27 40	49 46 .8
o	9 5	4 56.4	126 24 40	50 3 .9
b	9 42	4 19.4	127 29 0	50 0 .0
o	21 3	+ 7 1.6	126 21 10	50 6 .0
b	21 42	7 40.6	127 23 10	50 9 .3
o	22 16	8 14.6	126 18 5	50 22 .1
b	22 50	8 48.6	127 20 30	50 12 .4
o	23 29	9 27.6	126 15 30	50 11 .0
b	24 45	10 43.6	127 15 40	50 3 .5
o	25 33	11 31.6	126 09 20	50 17 .8
b	26 9	12 7.6	127 11 25	49 59 .7
o	26 46	12 44.6	126 5 50	50 1 .8
b	27 26	13 24.6	127 7 0	49 57 .9

Daaruit volgt:

Breedte gemiddeld volgens onderrand	— 7° 50′ 8″.05	
" " " bovenrand	49 59 .25	
Gemiddelde uitkomst	— 7° 50′ 3″.6	
Verschil bovenrand—onderrand	+ 8″.8	

De waarde nu gevonden voor de fout in opvatting van den zonsrand sluit dus vrij goed met die welke bij de 1e reeks gevonden werd.

Verbetert men ook ditmaal de afzonderlijke uitkomsten voor het gemiddelde bedrag dier fout 5″.3, dan volgt als middelbare fout van ééne instelling ± 8″.3 en voor het gemiddelde der 20 instellingen ± 1″.9. Voegt men daarbij weder als middelb. fout der indexcorrectie $\pm 8''.3 \times \sqrt{1/_5} = \pm 3''.7$, dan zou de totale middelb. fout ± 4″.1 bedragen. De onzekerheid in den chronometerstand is misschien wat grooter dan voor 10 Mei 1893, hoewel de groote versnelling waarschijnlijk eerst na 22 Mei, met het intreden van het koudere jaargetijde, begonnen is. De symmetrische ligging der waarnemingen maakt echter in ieder geval dat eene fout in den tijd zeer geringen invloed heeft op de einduitkomst.

Waarschijnlijk zijn de instellingen voor de bepaling der indexfout in werkelijkheid steeds nauwkeuriger dan de hoogte-instellingen op den kwikspiegel, en, neem ik aan den anderen kant de mogelijke onzekerheid in den tijd in aanmerking, dan geloof ik de nauwkeurigheid mijner waarnemingen niet te overschatten, wanneer ik als middelbare fout, zoowel van de uitkomst van 10 Mei 1893 als van die van 14 Mei 1894, ± 5″ aanneem.

3. *Culminatiehoogten der zon en van α Crucis.*

In de 3e plaats werd een aantal malen de grootste hoogte der zon en eens die van *α* Crucis gemeten.

De waarnemingen op de zon betreffen alle den onderrand, daar de grootste hoogte met sextant en kwikhorizon voor dien rand het gemakkelijkst en zekerst gemeten wordt; vóór de culminatie verwijderen dan nl. de beelden zich van elkander.

Hieronder volgen de verrichte waarnemingen en hare uitkomsten. De kolom „Corr." bevat de som van indexcorrectie en correctie voor verdeelingsfout. De declinaties en de semi-diameter en parallaxe der zon werden voor 1893 aan de Connaissance des Temps, voor 1894 aan den Nautical Almanac ontleend.

Datum.	Voorwerp.	Aflez.	Corr.	Temp.	Barom.	Breedte.
7 Mei 1893	Zon O. Rd.	129° 56′ 50″	— 1′ 30″	29°	759.5	— 7° 50′ 6″.7
8 〃 〃	〃 〃	129 24 20	1 30	29	758	50 4 .4
9 〃 〃	〃 〃	128 52 20	1 30	28	759	50 4 .2
10 〃 〃	〃 〃	128 21 0	1 30	27	760	50 1 .5
2 Juni 〃	〃 〃	119 20 15	1 31	27	761	50 1 .1
10 Mei 1394	α Crucis.	70 42 0	1 13	25 .5	760.4	50 9 .6
14 〃 〃	Zon O. Rd.	126 28 20	1 30	27	760	49 57 .0

De uitkomsten uit de zonshoogten moeten nu nog verbeterd worden voor de persoonlijke fout; deze correctie aanbrengende worden de uitkomsten:

7 Mei 1893		— 7° 50′ 1″.4
8 〃 〃		49 59 .1
9 〃 〃		49 58 .9
10 〃 〃		49 56 .2
2 Juni 〃		49 55 .8
10 Mei 1894		50 9 .6
14 〃 〃		49 51 .7
	Gemiddeld	— 7° 49′ 59″.0

Terwijl het moeilijk te zeggen valt, hoe de nauwkeurigheid der sterwaarneming zich tot die der zonswaarnemingen verhoudt, zijn allen met gelijk gewicht vereenigd. De middelb. fout van eene waarneming wordt dan ± 5″.6, die van het middental ± 2″.1 gevonden.

De uitkomsten uit de 3 reeksen moeten nu gecombineerd worden. Hoewel voor de laatste eene kleinere middelbare fout gevonden werd, scheen het niet raadzaam aan deze een grooter gewicht dan aan de beide andere toe te kennen. Het is toch zeer goed mogelijk dat voor deze soort van zonswaarnemingen de persoonlijke fout merkbaar afwijkt van die bij de bepaling der circummeridiaanshoogten.

Men heeft dus:

1e reeks		— 7° 49′ 58″.0
2e 〃		63 .6
3e 〃		59 .0
	Gemiddeld	— 7° 50′ 0″.2

De 3 reeksen sluiten dus vrij goed onderling en als einduitkomst voor de breedte der waarnemingsplaats mag worden aangenomen:

— 7° 50′ 0″

welke waarde waarschijnlijk binnen enkele secunden juist zal zijn.

De reductie daarvan op het havenlicht bedraagt volgens het plan van „Port Ambriz" op de Engelsche Admiraliteitskaart: „Cape-Lopez-bay to St. Paul de Loanda" + 12″ ± 2″ (het plan is niet gegradueerd), waardoor de breedte van het havenlicht wordt:

— 7° 49′ 48″

De genoemde kaart geeft daarvoor aan: — 7° 52′ 9″, dus 2′ 21″ te veel zuidelijk.

II. *Breedtebepaling van S. Salvador do Congo.*

Eenige waarnemingen werden ook verkregen omtrent de breedte van San Salvador, de oude hoofdplaats van het vroegere koninkrijk Congo. Zij werden verricht vóór de factorij der N. Afrik. Handelsvenn., welke ongeveer 1 Kilom. benoorden het centrum van den heuvel ligt, waarop de stad gebouwd is (562 m. boven den zeespiegel).

Alleen de volgende culminatiehoogten werden waargenomen.

Datum.	Voorwerp.	Aflezing.	Corr.	Temp.	Bar.	Breedte.
8 Mei 1895	Zon O. Rd.	132° 49′ 10″	— 1′ 10″5	27°	714	— 6° 15′ 18″.2
10 „ „	„	131 45 20	1 10	27.5	714	15 .3
11 „ „	α Crucis.	67 31 50	1 13	22	713.5	26 .1

Brengt men aan de uitkomsten der zonswaarnemingen weder de correctie + 5″.3 aan, dan wordt het gemiddelde resultaat

—6° 15′ 16″

met eene onzekerheid van ten minste 10″.

Dr. Chavanne (Kaart van Justus Perthes 1886) vond voor de breedte van S. Salvador (de heuvel beslaat slechts weinige kilometers)

— 6° 20′ 10″

en voor de lengte 14° 47′ 18″ oost van Greenwich. Hoogst waarschijnlijk is er ook in de lengte eene fout van meer dan 20′, in dien zin dat zij te veel oost aangegeven is.

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT biedt voor de Boekerij der Academie de dissertatie aan van Dr. P. J. MONTAGNE getiteld: „*De werking van reëel salpeterzuur op de drie isomere chloorbenzoëzuren en eenige hunner derivaten*," en licht den inhoud op de volgende wijze toe.

Aanleiding tot den arbeid van den Heer MONTAGNE waren onderzoekingen van VAN ROMBURGH in 1885 en van TAVERNE in 1897 en 1898. VAN ROMBURGH had het benzamide en zijne beide methylderivaten bij de gewone temperatuur met salpeterzuur behandeld en gevonden, dat zij zich gedeeltelijk anders gedragen dan aliphatische amiden en methylamiden onder dezelfde omstandigheden, hetgeen aanvankelijk, in verband met andere feiten, werd toegeschreven aan de meerdere negativiteit der aromatische atoomgroep. Daar echter bij de aromatische lichamen tevens nitreering in de kern plaats heeft deed zich 1^e^ de vraag voor of het veranderen der carboxylgroep in de eenvoudige of gemethyleerde amidegroep invloed had op de plaats waar de nitrogroep zich begeeft. Nu heeft de ervaring omtrent nitreering van aromatische stoffen geleerd dat de NO_2 groep zich dikwijls op meer dan eene plaats begeeft, hoofdzakelijk op eene en tevens in mindere hoeveelheid op andere, en dat dit o. a. met de temperatuur, waarbij de reactie plaats heeft, samenhangt zoodat door verlaging daarvan de vorming van het bijproduct soms afneemt of ophoudt. TAVERNE constateerde dan ook, dat de temperatuur en de duur der inwerking van het salpeterzuur invloed hadden op 't resultaat. Wil men dus den invloed door de verandering in den zijketen teweeggebracht nagaan, dan is het wenschelijk de proeven steeds bij dezelfde temperatuur, het liefst bij lage, te nemen. Door het intreden der nitrogroep verandert echter de negativiteit der benzolrest en wel in verschillende mate, afhankelijk van de plaats door de nitrogroep ingenomen. Daar nu de meer of mindere negativiteit dezer rest invloed kan uitoefenen bij de werking van het salpeterzuur op de zijketen, was het van belang 2^e^ eens te onderzoeken wat het resultaat zou zijn als men langs anderen weg de negativiteit der benzolgroep veranderde. De Heer MONTAGNE koos de verhooging der negativiteit door chloorinvoering en onderzocht daarom bij de drie isomere chloorbenzoëzuren de werking van salpeterzuur bij 0° en eveneens op hunne methylesters, amiden, methyl- en dimethylamiden. TAVERNE toch had geen verschil gevonden in de nitreering bij 0° van benzoëzuur en den methylester, wel bij die van het amide. Eerst onlangs heeft HOLLEMAN door nauwkeuriger onderzoekingen aangetoond, dat ook de nitreering van den methylester eenigszins verschilt van die

32

van het zuur. Terwijl de negativiteit van den benzolkern door het chloor verhoogd was werd die van den zijketen door het invoeren van methyl verlaagd.

Nu is het ook bekend dat bij aromatische lichamen de groepen in orthostand dikwijls grooteren invloed op elkander hebben dan in anderen, en het is gebleken dat die invloed soms minder van den aard der groepen dan wel van den stand afhangt, zoodat hetzelfde verschijnsel, b.v. het bemoeilijken of verhinderen van eene reactie bij een der groepen door de andere, zoowel door een negatieve als door een positieve kan worden teweeggebracht; verschijnselen van dezen aard — van sterische hindernis — zooals men het noemt, zouden zich ook hier kunnen voordoen en moesten dus in het oog gehouden worden.

Een twintigtal onbekende verbindingen, die voor dit onderzoek noodig waren of erbij ontstonden en dan ter identificeering nog langs anderen weg gemaakt moesten worden, zijn in de dissertatie beschreven.

Overziet men nu de verkregen resultaten, dan blijkt vooreerst, dat de gevolgde wijze van nitreering (met reëel salpeterzuur bij 0°), bij het nitreeren der zuren zelf geen groote verschillen heeft opgeleverd met andere methoden. De hoofdproducten althans waren dezelfde, maar er is niet nagegaan of hunne relatieve hoeveelheid dezelfde was. Als bijproduct kreeg hij bij het o-chloorbenzoëzuur een tweede mononitroderivaat, dat niet verder onderzocht is, maar niet zooals HÜBNER (door rookend salpeterzuur en zachte verwarming) een dinitroderivaat.

De methylesters leverden als hoofdproduct de esters derzelfde nitrozuren, die uit de vrije zuren als hoofdproduct waren verkregen; de bijproducten en hunne hoeveelheden zijn niet nader nagegaan, en evenmin de invloed der temperatuur op de nitreering. De resultaten van het nitreeren der amiden en methylamiden bij 0° stemmen in zooverre overeen met die welke TAVERNE verkreeg bij benzamide, phenylacetamide, phenylpropionamide en hunne methylderivaten, dat n.l. de plaats waar de nitrogroep zich begeeft dezelfde is als in het hoofdproduct der nitreering van de vrije zuren. Maar TAVERNE kreeg uit het benzamide alleen m-nitroderivaat terwijl het benzoëzuur m- en o- gaf; bij het phenylacetamide en phenylpropionamide alleen paranitroderivaat terwijl de zuren para- en ortho- gaven, eveneens bij de methyl- en dimethylamiden.

Verder schijnt er een vrij groot verschil te zijn in den tijd noodig voor volledige nitreering. Het lijkt alsof de amiden en methylamiden minder snel genitreerd worden dan de correspondeerende zuren

en zelfs, dat er nog verschil is tusschen de overeenkomstige derivaten der drie isomere chloorbenzoëzuren.

Het blijkt ook, dat de bestendigheid der amiden en methylamiden van de verschillende chloornitrobenzoëzuren tegen salpeterzuur bij 0° niet even groot is. Het onbestendigst zijn de derivaten van het 4 chloor- 3 nitrobenzoëzuur, dat volgens Bethmann het zwakste der drie chloornitrobenzoëzuren is. Opmerkelijk is het, dat dit zuur ook het eenige der drie is waarin geen der groepen in orthostand met de zijketen staat en het moeilijker aangrijpen door salpeterzuur van de amiden der beide andere zou misschien, gedeeltelijk althans, aan den orthostand van chloor of nitrogroep, dus aan sterische hindernis, kunnen worden toegeschreven. Uit de methylamiden van 3 chloor-6 nitro- en van 4 chloor- 3 nitro-benzoëzuur werd het methylnitramide verkregen, uit het 2 chloor- 5 nitrobenzoëzuur, het eenige dat het chloor in orthostand heeft, niet.

De werking van het salpeterzuur bij gewone temperatuur op de amiden en hunne methylderivaten had tot resultaat, dat de amiden zooals gewoonlijk stikstofoxydule nevens nitrozuur, de methylamiden stikstofoxydule, methylnitraat en nitrozuur, de dimethylamiden, nitrozuur en dimethylnitramine gaven. De nitrozuren, althans bij o- en m-derivaten, schenen nog een isomeer in kleine hoeveelheid te bevatten. Dit resultaat wijkt hierin af van hetgeen Taverne bij de derivaten van phenylazijnzuur en phenylpropionzuur had gekregen, die nl. een dinitrozuur opleverden. Het verschil in bestendigheid der verschillende amiden tegen salpeterzuur bleek hier ook; en wat de dimethylamiden aangaat deze schenen nog een kleine bijwerking te ondergaan, vermoedelijk oxydatie van eene der methylgroepen en vorming van een methylnitramide.

Bij de derivaten der chloorbenzoëzuren, althans bij die van o- en m- schenen echter isomere nitroverbindingen, zij het ook in geringe hoeveelheid, te ontstaan.

Ten slotte geeft hij het volgende lijstje van smeltpunten der in zijne dissertatie behandelde lichamen waaruit men kan zien dat, zooals gewoonlijk het geval is, de smeltpunten der chloriden en methylesters lager liggen dan die der zuren, die der amiden nu eens hooger dan weer lager; maar steeds die der monomethylamiden lager dan die der amiden en die der dimethylamiden weer lager dan die der methylamiden.

SMELTPUNTEN.

	ortho-verb	meta-verb.	para-verb.
chloorbenzoëzuur	140°	158°	236°.5
chloride	— 4°	vloeistof	16°
methylester	vloeistof	21°	43°
amide	141°	134°.5	179°
monomethylamide	121°.5	75°	161°
dimethylamide	13°.5	61°	59°

	2Cl5NO₂. verb.	3-Cl6NO₂. verb.	4Cl3NO₂. verb.
Chloor-nitro-benzoëzuur	165°	138	181°.5
chloride	vast	—	51°
methylester	75°	48°.5	83°
amide	178°	154°	156°
monomethylamide	174°	134°	136°.5
dimethylamide	124°.5	104°.5	113°.5

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer ERNST COHEN, een opstel aan: „*De vermeende Identiteit van rood en geel kwikoxyde.*" (Tweede mededeeling).

1. In mijn eerste mededeeling [1]) werd vastgesteld, dat er tusschen rood en geel kwikoxyd een verschil in vrije energie bestaat en wel 0.685 millivolts bij 25.°0.

In de volgende regels wensch ik het een en ander mee te deelen over de bepaling van den temperatuurkoëfficient van het reeds beschreven kwikoxyd-element en daaraan eenige beschouwingen vast te knoopen met betrekking tot de thermische bepalingen in 1895 door VARET uitgevoerd [2]).

2. De elektromotorische kracht van het kwikoxyd-element kan worden voorgesteld door de vergelijking

$$\pi = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T\frac{d\pi}{dT}$$

waarin π de E.K. van het element bij de temperatuur T is, E_c de chemische energie van het proces, dat daarin bij doorgang van ε_0 Coulombs plaats heeft, terwijl n de valentie van het kwik voorstelt.

Wanneer π en T benevens $\frac{d\pi}{dT}$, de temperatuurkoëfficient van het

[1]) Verslag der Vergad. 25 Nov. 1899, pag. 287.

[2]) loc. cit. pag. 287. noot 2.

element, bekend zijn, kunnen wij met behulp dezer vergelijking E_c berekenen.

3. Ten einde $\frac{d\pi}{dT}$ experimenteel te bepalen, werd hetzelfde element, dat voor de metingen bij 25°,0 had dienst gedaan [1]), in een thermostaat geplaatst, die op 35°,0 gehouden werd. De inrichting was geheel dezelfde als vroeger beschreven. De standaardelementen (WESTON en CLARK) bleven in den thermostaat, dien ik vroeger gebruikt had op 25°,0.

Van tijd tot tijd werd nu de E.K van het kwikoxydelement (I) op de vroeger beschreven wijze gemeten; ook nadat zij konstant geworden was, werden de metingen ter kontrole nog een aantal uren voortgezet.

Zoo werd gevonden:

E.K. van het kwikoxydelement I bij 35°,0.

Uren na de plaatsing in den thermostaat.	E.K. in millivolts.
$50^1/_2$	0.774
69	0.774

Ter kontrole werd het geheele onderzoek herhaald. Een nieuw element (II) werd in elkaar gezet; daarbij werden de preparaten gebruikt welker bereiding en reiniging in de eerste mededeeling uitvoerig is beschreven.

Dit element werd daarna op 35°.0 gebracht.

E.K. van het kwikoxydelement II bij 35°.0..

Uren na de samenstelling.	E.K. in millivolts.
220	0.772
244	0.772

4. Ten slotte werd het gebruikte WESTON-element wederom met de twee CLARK-elementen A en B vergeleken op de wijze als zulks vroeger was geschied,

$$\frac{E.\ K.\ \text{Clark}\ A_{25^\circ}}{E.\ K.\ \text{Weston}_{\ 25^\circ}} = 1.3942 \quad \frac{E.\ K.\ \text{Clark}\ B_{25}}{E.\ K.\ \text{Weston}_{\ 25^\circ}} = 1.3940\ ,$$

terwijl voor die verhoudingen vroeger 1.3946 resp. 1.3945 gevonden was.

Wij vinden nu voor den temperatuurkoëfficient van het kwikoxydelement

$$\frac{0.773-0.685}{10} = 0,0088 \text{ millivolts.}$$

---

[1]) Verslag der Vergad. 25 Nov. 1899, pag. 287.

5. Voeren wij thans in de vergelijking

$$\pi = \frac{E_c}{n\varepsilon_o} + T\frac{d\pi}{dT}$$

of

$$E_c' = n\varepsilon_o\left(\pi - T\frac{d\pi}{dT}\right)$$

de gevonden waarden in $\left(T = 298;\ \pi = 0.685;\ \frac{d\pi}{dT} = 0{,}0088\right)$ en drukken alles in kalorische maat uit, dan vinden wij

$$E_c = -2 \times 23{,}09 \times 1{,}9374 = -89.4 \text{ kalorieën.}$$ [1])

6. Nu heeft VARET in 1896 de reactiewarmte van rood kwikoxyd met HCN bepaald. Hij vindt daarvoor 31550 kalorieën, terwijl BERTHELOT voor de reactiewarmte en het gele oxyd met HCN 31600 kalorieën had gevonden. VARET zegt dan; „on voit que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable."

Aan het verschil van —50 kalorieën (31560—31600) zal men dan ook geen beteekenis willen toekennen, waar dit cijfer ontstaan is als 't verschil van twee zeer groote getallen, wanneer men buitendien de nauwkeurigheid der gewone kalorimetrische bepalingen in 't oog vat. Toch wil ik niet nalaten er op te wijzen, dat de boven berekende grootheid van —89 kal. en de door VARET gevondene (—50 kal) van dezelfde orde zijn, terwijl onze elektrische metingen er met beslistheid op wijzen, dat er een verschil in chemische energie tusschen de beide kwikoxyden moet bestaan.

Buitendien is het ook als inconsequent te beschouwen, wanneer VARET [2]) bij bespreking der overgangswarmte van het gele oxyd in het roode (—50 kal.) zegt, dat er „aucun effet thermique appréciable" is, terwijl hij in dezelfde verhandeling eenige bladzijden verder[3]) bij de behandeling der verschillende modifikaties van het HgS aan de kalorische waarde van — 60 kal. (ontstaan als verschil van 240—300 kal.) een reëele beteekenis toekent.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit.
Januari 1900.

[1]) Streng genomen zou nog het verschil in oploswarmte van HgO in de beide KOH oplossingen in rekening moeten worden gebracht.

[2]) Ann. de chimie et physique [VII] T. 8 p. 102. (1896).

[3]) l. c. pag. 105.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt een opstel aan van den Heer Dr. A. SMITS, getiteld: „*Bepaling der dampspanningsverminderingen van oplossingen door middel van de bepaling der kookpuntsverhoogingen*".

Inleiding.

Het eigenaardige resultaat, verkregen met den micromanometer [1]), was voor mij de aanleiding om te trachten volgens een andere methode de dampspanningsverminderingen van oplossingen te bepalen. Daar het mij alleen om het verloop te doen was, scheen het mij geen overwegend bezwaar, om nu eens, in plaats van bij 0°, bij een andere temperatuur de dampspanningen van zuiver water en oplossing met elkaar te vergelijken. Ik trachtte mijn doel te bereiken door te bepalen, hoe groot de drukverschillen moeten zijn boven kokend water en de kokende zoutoplossingen, opdat hunne kookpunten gelijk zijn.

In een opstel getiteld: „Over een toestel om de spanning boven een kokende vloeistof constant te houden" [2]), is de toestel beschreven, dien ik hier kortweg „manostaat" zal noemen. Deze manostaat nu stelt mij in staat den druk in zekere ruimte binnen bepaalde grenzen met een willekeurig bedrag te veranderen en dan tot op 0.5 m.m. water constant te houden. Door middel van dezen toestel is dus, door hem achtereenvolgens op een anderen druk in te stellen, te bereiken, dat alle oplossingen *hetzelfde* kookpunt aanwijzen. Om nu de drukvermindering nauwkeurig af te kunnen lezen, kookt onder denzelfden druk als die boven de oplossing heerscht, in een ander vat zuiver water. Uit de daling in temperatuur van dit kokende water, kan de drukvermindering worden berekend overeenkomende met de dampspanningsvermindering van de oplossing.

Voorloopige Proeven.

Bij mijn voorloopige proeven, die ik verrichtte met den toestel van BECKMANN [3]) ondervond ik groote moeilijkheden.

Ten eerste, doordat de aanwijzing van den thermometer afhankelijk was van de mate van verhitting; een gevolg hoofdzakelijk van de verkeerde wijze, waarop het gecondenseerde oplosmiddel weer in de kokende massa terugvloeide.

---

[1]) Verslag 2 Jan. 1897, Verslag 27 Nov. 1897, Verslag 30 Sept. 1899.

[2]) Verslag 27 Nov. 1897.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1891.

Ten tweede, doordat het eigenlijke kookvat niet voldoende beschut was tegen uitstraling, hetgeen hieruit bleek, dat zachte luchtstroomingen een merkbaren invloed uitoefenden op den stand van den thermometer.

Een derde bezwaar, dat ik bij mijne voorloopige proeven ondervond, hetgeen echter niet werd veroorzaakt door een fout in de constructie van den toestel van BECKMANN was het volgende:

De aanwijzing van den thermometer bleek afhankelijk te zijn van de plaats, die het kwikreservoir in de vloeistofkolom inneemt. Op dit verschijnsel heeft, naar ik meen, nog niemand de aandacht gevestigd en toch is dit, zooals verder blijken zal, een factor, waarmede men onder bepaalde omstandigheden rekening moet houden. Ongetwijfeld zijn een aantal tot nu toe medegedeelde resultaten foutief, doordat met genoemden factor geen rekening is gehouden.

Het is duidelijk, dat het waargenomen verschijnsel zijn verklaring vindt in het drukverschil tusschen de verschillende vloeistoflagen, doch dat dit in een kokende oplossing of in kokend water zóó duidelijk waargenomen kon worden, verbaasde mij wel eenigszins, daar tijdens het koken door het opstijgen der dampbellen een zekere menging ontstaat. Het temperatuurverschil tusschen twee waterlaagjes van een kokende waterkolom, die 1 c.m. van elkaar verwijderd zijn, moet theoretisch ± 0,036° bedragen. Experimenteel vond ik hiervoor waarden, liggende tusschen 0,015 en 0,030°. Een verplaatsing van den thermometer had bij een lageren stand in de vloeistofkolom een kleineren invloed dan bij een hoogeren stand. Dit is verklaarbaar als men bedenkt, dat in de lagere vloeistoflagen de opstijgende dampbellen grooter zijn dan in de hoogere, waardoor dus in de lagere vloeistoflagen de menging niet zoo onvolkomen is als in de hoogere.

In elk geval bleek dus, dat de menging tijdens het koken lang niet voldoende was om het temperatuurverschil tusschen de verschillende vloeistoflagen geheel op te heffen. Daar echter het temperatuurverschil ten deele is opgeheven, hebben wij hier te doen met een toestand van labiel evenwicht.

Na de methode van BECKMANN paste ik de methode van S. SAKURAI [1]) toe, omdat de resultaten van W. LANDSBERGER [2]), die met eenige vereenvoudiging de methode van SAKURAI heeft gevolgd ter bepaling van het moleculair gewicht, mij vertrouwen inboezemden. Bij onderzoek bleek mij echter, dat ook op deze wijze geen zeer nauwkeurige

[1]) Journ. of the chemical Society 63. 495.
[2]) Zeitschr. f. Anorg. Chem. 17. 423.

resultaten zijn te verkrijgen. Zooals wel te verwachten was, bleek het kookpunt van water of van de oplossing afhankelijk van de temperatuur van den stoom te zijn, die er in werd geblazen. Daar nu, wanneer de verdamping niet volkomen gelijken tred houdt met de condensatie, de druk in de kolf, die den stoom levert, voortdurend verandert en tengevolge hiervan de temperatuur van den stoom, kan men niet volkomen zeker zijn van een constant kookpunt. Dit was de reden, waarom ik ook van deze methode moest afzien.

Het een en ander deed mij besluiten een nieuw kooktoestel te laten vervaardigen met het doel de eerste twee vermelde bezwaren ondervonden bij den toestel van BECKMANN op te heffen, doch met de overtuiging, dat het derde bezwaar wel zou blijven bestaan.

Daar de ervaring leert, dat een vloeistof in een metalen vat met ruwen binnenwand gemakkelijker kookt, dan in een glazen vat of m. a. w., dat zonder bijzondere voorzorgsmaatregelen reeds de oververhitting in een metaal vat kleiner is, dan in een glazen vat, scheen mij een metalen kookvat te verkiezen boven een glazen, waarom ik besloot de kookpuntsbepalingen in zilveren kookvaten te verrichten, waarbij ik, behalve het zooeven genoemde, nog het voordeel had, ze in iederen gewenschten vorm te kunnen laten vervaardigen. De vervaardiging van den toestel, dien ik gebruikte en die hier zal worden beschreven, werd door de groote welwillendheid van Prof. H. C. DIBBITS aan den Heer BEGEER te Utrecht opgedragen, die zich met de grootste kunde en vaardigheid van zijn taak kweet.

Beschrijving van den Toestel.

De eigenlijke kookvaten bestaan uit aan één zijde gesloten cylindervormige zilveren vaten. Deze zilveren vaten hebben een hoogte van 20 en een diameter van 6 c.m. Bodem en zijwand bestaan uit één stuk. Zooals uit nevenstaande teekening Fig. I duidelijk is, is de zilveren cylinder boven afgesloten door een deksel, waardoor de glazen koelbuis *A* en de thermometer *C* gaan. Deze koelbuis, in de figuur verkort geteekend, heeft een diameter van 1 c.m. en reikt in den cylinder tot op een afstand van 2 c.m. van den bodem. Deze buis is van onderen dichtgesmolten, doch is daar aan de zijde, die van den thermometer is afgekeerd, voorzien van drie openingen, van 1 c.m. diameter. Even onder het deksel bevindt zich in deze buis naar den thermometer toegekeerd een ovale opening, die 2.5 c.M. lang is. De onderste openingen dienen om den tot water gecondenseerden damp met de kokende vloeistof te doen vermengen, terwijl de bovenste ovale opening dient tot afvoer van den waterdamp. De

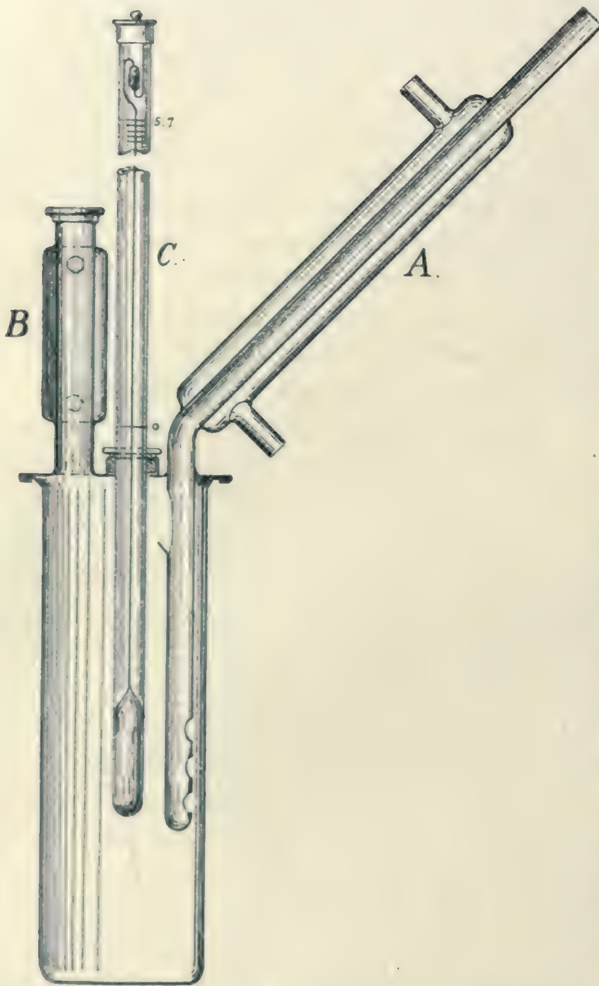


Fig. 1.

thermometer, voorzien van een caoutchouc ringetje, kan met een schroef in het deksel luchtdicht bevestigd worden. De tweede kleine zilveren koeler *B* is 1,5 c.m. wijd en kan boven door een schroef worden afgesloten. Door dezen koeler worden zouten enz. in den toestel gebracht. Twee van deze toestellen zijn geplaatst in een koperen waterbad met twee cylindervormige openingen van den bodem tot aan het deksel. De randen van de deksels van de zilveren cylinders rusten op het deksel van het koperen waterbad, dat 22 c.m. hoog is. De bodems van de zilveren cylinders vallen dus niet in het vlak van den bodem van het koperen waterbad. Het waterbad heeft een diameter van 24 c.m. en bevat, behalve de zooeven genoemde cylindervormige openingen, nog twee openingen in het deksel; één daarvan dient om een thermometer en de andere om de koelbuis van een grooten koeler in te plaatsen. De opstelling is uit de hieraan toegevoegde teekening Fig. II duidelijk.

De beide koelbuizen *A* en *A'* zijn door middel van de caoutchouc slangen *a* en *a'* met het Tstuk *T* verbonden, terwijl het laatste door de slang *m* met den manostaat in verbinding kan worden gesteld.

De verwarming van het waterbad heeft plaats door twee kleine lichtende vlammetjes van twee Bunsensche branders, terwijl onder elk zilveren kookvat een Bunsensche brander was geplaatst, waarvan de vlammen zoo geregeld waren, dat zij juist den bodem der cylinders aanraakten.

Wat de inrichting van den manostaat aangaat, moet ik nog vermelden, dat ik den aspirator heb vervangen door een waterstraalluchtpomp. Om nu de drukvermindering in de zuigleiding naar willekeur te kunnen regelen, plaatste ik in deze leiding de volgende inrichting, bestaande uit een cylinderglas, afgesloten door een dubbel doorboorde kurk. In de eene opening bevindt zich een van de buizen van een Tstuk en eindigt juist onder de kurk. In de andere opening is een lange glazen buis gebracht, die met eenige wrijving door de kurk op en neer kan worden bewogen. Verder is het cylinderglas bijna geheel met water gevuld. Schakelt men het Tstuk in de zuigleiding van de waterstraalluchtpomp, dan kan men zeer gemakkelijk de zuiging regelen door de lange glazen buis meer of minder diep in het water te duwen. Deze inrichting werkt zeer regelmatig en gemakkelijk en is voor mijn doel te verkiezen boven een aspirator.

Het tweede kookvat met water dient om volkomen op de hoogte te blijven van de werking van den manostaat. Een drukverandering in den toestel van 1 m.m. water heeft een kookpuntsverandering van ± 0,003° tengevolge.

Voorloopige Waarnemingen met den nieuwen Toestel.

Allereerst diende nagegaan te worden welke stof in de zilveren cylinders moest gebracht worden om oververhitting te voorkomen.

De eerste proeven nam ik met granaat, doch dit gaf niet het gewenschte resultaat, daar oververhitting op deze manier niet geheel kon voorkomen worden. Het scheen mij toe, dat het wenschelijk was een specifiek lichtere stof dan granaat voor dit doel te kiezen. De keus viel op emailkorrels met eenige zilveren tetraeders. Proeven hiermede genomen gaven zeer bevredigende resultaten. Bij constanten druk bleef ook het kookpunt van water op 0,002° constant. Toevoeging van meer emailkorrels had geen invloed op het kookpunt. Ten tweede moest uitgemaakt worden, in hoeverre de aanwijzing van den thermometer afhankelijk was van de hoogte van de vloeistofkolom boven het kwikreservoir. Bij proefneming bleek, dat een verplaatsing van den thermometer van 1 c.m. een verandering in den stand van den thermometer veroorzaakt van 0,010—0.030°. Bij toevoeging van water in zoodanige hoeveelheid, dat de hoogte van de waterkolom boven het kwikreservoir met 1 c.m. werd vermeerderd, werd een temperatuurverandering waargenomen, die steeds grooter was, dan die tengevolge van 1 c.m. verplaatsing van den thermometer, doch de temperatuurverandering was altijd kleiner dan

0,030°. Dit verschijnsel vond zijn verklaring hierin, dat bij de laatste proef het kwikvat van den thermometer in dezelfde vloeistoflaag blijft, terwijl bij de eerste proef het kwikreservoir werd gebracht in een vloeistoflaag, waarin de menging een andere was, als in die, waarin het zich eerst bevond.

Dat ook bij deze kookvaten een verandering in den stand van den thermometer een verandering in de aanwijzing ten gevolge heeft en wel ongeveer in dezelfde mate als ik waarnam bij de glazen kookvaten, is niet te verwonderen, als men bedenkt, dat de kookvaten een diameter bezitten van 6 c.m. Op zeer kleinen afstand van den wand zal de invloed van het geleidingsvermogen van het zilver waar te nemen zijn, doch het is niet te verwonderen, dat op een afstand van 3 c.m. van den wand deze invloed niet meer merkbaar is.

Ook bij deze kookvaten vond ik, dat hoe dieper men in de vloeistof komt, des te kleiner het temperatuurverschil is tusschen de verschillende vloeistoflagen. In de volgende tabel is de linksche thermometer telkens 1 c.m. verplaatst, terwijl van den rechtschen de stand niet werd veranderd.

AFLEZINGEN DER THERMOMETERS.

Linksche Thermometer.		Rechtsche Thermometer.
1.610		2 100
1.598	1 c.m. hooger	2.100
1.610	" " lager	2.099
1.598	" " hooger	2.100
1.578	2 " "	2.100
1.553	3 " "	2.099
1.550	4 " "	2.100
1.550	5 " "	2.100
1.550	4 " "	2.099
1.552	3 " "	2.099
1 576	2 " "	2.099
1.598	1 " "	2.099
1.610	0 " "	2.099

Uit dit tabelletje is tevens op te merken, dat toen de thermometer 3 c.m. hooger was geplaatst, het kwikreservoir zich in den damp

bevond. Het is duidelijk dat, wanneer men verschillende concentraties wil verkrijgen door toevoeging van zout aan het water resp. aan de oplossing, dat men van te voren dient na te gaan, wat bij dien stand van den thermometer de invloed is van een bepaalde vergrooting der vloeistofkolom boven het kwikreservoir van den thermometer, om in de gelegenheid te zijn, waar dit noodig is, een correctie aan te brengen. Wil men ook meer geconcentreerde oplossingen onderzoeken, dan is het wenschelijk de correctie te ontgaan, door achtereenvolgens gelijke hoeveelheden oplossing in den toestel te brengen en te zorgen, dat aan den stand van den thermometer niets veranderd wordt.

Ten derde deed ik, om de twee Beckmannsche thermometers met elkaar te vergelijken, de volgende proef.

In de beide kookvaten werd gedistilleerd water gebracht en het kookpunt in beide vaten onder een, door den manostaat constant gehouden druk, afgelezen. Daarna liet ik den druk in beide toestellen een zoodanige verandering ondergaan, dat de thermometers ± 0,5° daalden. Na eenigen tijd werden beide thermometers weer nauwkeurig afgelezen. Dit onderzoek werd bij verschillende spanningen herhaald.

Eenige der resultaten deel ik hier mede.

	Aflezing Thermometer I.	Aflezing Thermometer II.	Verschil der Aflezingen.
I	1.457	1.195	0.262
	0.884	0.622	0.262
II	2.658	2.076	0.582
	2.058	1.474	0.584
III	2.090	1.508	0.582
	1.614	1.030	0.584
IV	1.610	2.100	0.490
	1.285	1.775	0.490

enz.

Het resultaat was zeer bevredigend, daar bij een temperatuurdaling van ± 0,5° de kookpuntsverschillen op beide thermometers afgelezen, hoogstens 0,003° bedroegen. Ten vierde werd nagegaan, welken invloed of de mate van verhitting op het kookpunt uit-

oefende. Bij proefneming bleek, dat bij op- of neerdraaiing der vlammen geen verandering in het kookpunt kon waargenomen worden, mits (bij het neerdraaien) de vloeistof flink bleef koken.

Wijze van proefneming.

De proef kan nu op de volgende wijze worden genomen.

Allereerst wordt in beide kookvaten gedistilleerd water en emailkorrels met zilveren tetraëders gebracht, terwijl de hoeveelheid water voor het vat, waarin later zout zal worden opgelost, wordt afgewogen. Vervolgens worden de vier branders aangestoken, terwijl door de groote koelers *A* en *A'* voortdurend water stroomt. Kookt het water, zoowel in het koperen waterbad als in de zilveren cylinders, dan worden de vlammen onder het waterbad laag gedraaid en die onder de zilveren vaten geregeld. Door middel van de caoutchouc slang *m* worden nu de zilveren cylinders met den manostaat in verbinding gesteld en deze laatste in werking gebracht. Om den druk te weten, die tijdens deze eerste proef in den toestel heerscht, leest men den barometer en den watermanometer van den manostaat af.

Na een kwartier worden de beide thermometers door middel van een loupe afgelezen en de verbinding met den manostaat verbroken. Daarna wordt de brander onder het kookvat, waarin men zout wil oplossen, verwijderd en laat men water stroomen door den kleinen koeler. Men is dan zeker, de stop van den kleinen koeler weg te kunnen nemen, zonder dat er waterdamp ontwijkt. Door dezen korten koeler voegt men nu een afgewogen hoeveelheid zout aan het water toe, waarna de koeler weer door de stop wordt gesloten. De brander wordt nu weer onder het kookvat geplaatst, terwijl men het water eenigen tijd door den kleinen koeler laat stroomen, om kleine deeltjes vaste stof, die mogelijk aan den binnenwand van den koeler zijn blijven hangen, met het condensatie-water af te spoelen. Na eenigen tijd verbindt men de kookvaten weer met den manostaat en stelt dezen zoo in, dat het kookpunt van de zoutoplossing *hetzelfde* is, als zooeven dat van het water en leest de beide thermometers bij tusschenpoozen af. De daling, die de thermometer, die zich in het kokende water bevindt, heeft ondergaan, komt overeen met de dampspanningsvermindering van de oplossing bij de temperatuur van de zoutoplossingen, die bij alle concentraties dezelfde is.

De resultaten van mijn onderzoek zullen medegedeeld worden na afloop van een ander onderzoek, dat ik met den Heer PH. KOHNSTAMM heb aangevat, omtrent de vraag, of de temperatuur van den damp van een kokende vloeistof in het algemeen, dus ook van een oplossing, dezelfde is als die van de vloeistof.

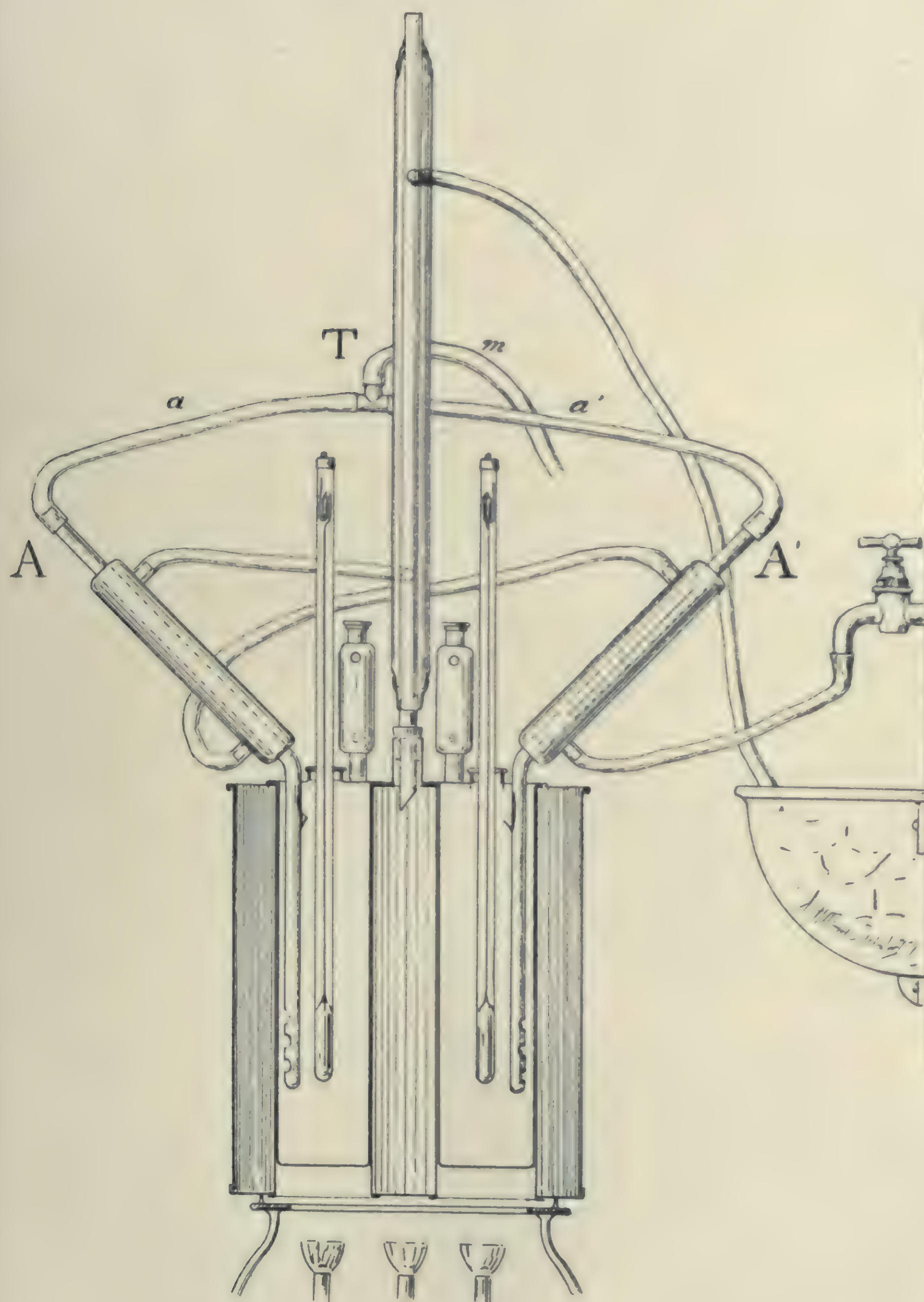


Fig. II.

Ik wil hier nog vermelden, dat H. B. HITE[1]) en H. C. JONES[2]) er in geslaagd zijn toestellen te vervaardigen, die zeer bevredigende resultaten leveren bij gebruik van bepaalde oplosmiddelen. Beiden zijn er op bedacht geweest, dat in de eerste plaats gezorgd moest worden, dat de condensatievloeistof niet direct met den thermometer in aanraking mocht komen. De methode van JONES is zeer te verkiezen boven die van HITE om haar eenvoudigheid en omdat zij ook bij oplosmiddelen met hooger kookpunt betere resultaten oplevert. Toen ik echter de methode van JONES controleerde met water als oplossingsmiddel, vond ik, dat deze dan niet zeer nauwkeurige resultaten oplevert. Wel kan men, volgens de methode van JONES werkende, bereiken, dat een verplaatsing van den thermometer weinig invloed op het kookpunt uitoefent, doordat het kwikvat van den thermometer geheel omgeven is door metaal, doch duidelijk is daarentegen de invloed waar te nemen van de mate van verhitting op het kookpunt. Verder ondervond ik, dat de methode van S. L. BIGELOW[3]) (door electrische verhitting) bij niet-electrolyten zeer goede resultaten kan opleveren, wanneer de platinadraad niet spiraalvormig wordt opgewonden, doch gestrekt gelaten wordt. Brengt men den draad dan door een U-vormig buisje, dan komen de dampbellen niet met het kwikvat van den thermometer in aanraking, doch stijgen aan beide zijden van den thermometer omhoog. Op deze wijze werkende, is het kookpunt bij gebruik van hetzelfde aantal Ampères constant. Voor electrolyten is deze methode in het geheel niet toe te passen, tengevolge van de plaatsgrijpende electrolyse. Een poging, die ik nog deed om, inplaats van door directe verhitting met de vlam, door middel van verhitting met een kokende vloeistof een constant kookpunt te verkrijgen, moest ik als vergeefsch beschouwen. Ik gebruikte vloeistoffen met verschillende kookpunten, liggende tusschen 105° en 183°, doch verkreeg ook op deze manier geen constant kookpunt.

Het resultaat van mijn onderzoek is dus het volgende:

De tot nu toe gebruikte toestellen ter bepaling der kookpuntsverhooging van waterige oplossingen kunnen voor moleculairgewichtsbepalingen zeer voldoende resultaten opleveren, doch de nauwkeurigheid, die men daarbij bereikt, is niet voldoende, om het verloop der dampspanningsverminderingen na te gaan. Voor dit laatste deel

---

1) Amer. chem. Journ. 17, 507.

2) Zeitsch. f. Physik. Chem. 31, 114.

3) Amer. chem. Journ. 22, 280.

schijnen mij metalen kookvaten wenschelijk en een inrichting, waardoor men in staat is den druk boven de kokende oplossingen met groote nauwkeurigheid te regelen en constant te houden.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit,
Jan. 1900.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling n⁰ 54 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium II: Kwikpomp voor het samenpersen van zuivere en kostbare gassen onder hoogen druk*".

§ 1. In de Vergadering van 25 Jan. '96 werd door mij aangeboden de beschrijving van een compressor, die herhaaldelijk bij onderzoekingen in het Natuurkundig Laboratorium gebruikt was. De teekeningen, bij die beschrijving gevoegd, konden echter slechts langs zeer kostbaren weg worden afgedrukt, zoodat ik de publicatie uitstelde. In de door MATHIAS[1]) gegeven beschrijving van het cryogeen laboratorium werd eene schematische teekening opgenomen, die als eerste toelichting bij § 3 van mededeeling n⁰ 14 (Zitting van Dec. '94) kon dienen. Eerst in den laatsten tijd heb ik de gelegenheid gehad de volledige teekeningen voor zincographische reproductie in gereedheid te brengen. Deze maken het mogelijk thans meer uitvoerig te beschrijven op welke wijze door mij van het gelukkige denkbeeld van CAILLETET's kwikpomp is partij getrokken tot het verkrijgen van een compressor, die bij proefnemingen met samengeperste gassen van groot nut is.

Het samenpersen met kwik heeft een dubbel voordeel.

Wordt eene vloeistof in den pompcylinder van een compressor gebracht, zoo is het mogelijk daardoor de schadelijke ruimte op te heffen, wanneer het gas onder hoogen druk in deze vloeistof niet merkbaar oplost. In het laatste geval toch zal het gas, dat zich in de zuigphase uit de in den pompcylinder achtergebleven vloeistof ontwikkelt, dezen gedeeltelijk vullen en de storende werking er van zal des te grooter zijn naarmate het verschil tusschen zuigdruk en persdruk aanzienlijker is. Men zal dus bij het gebruik van de meeste vloeistoffen slechts kleine drukverschillen tusschen zuig- en perszijde mogen toelaten en voor sterkere samenpersing dus meerdere opvolgende samendrukkingen in verschillende pompcylinders moeten toepassen als in den BROTHERHOOD compressor (zie Med. n⁰ 51 § 3).

[1]) E. MATHIAS. Le laboratoire cryogène de Leyde. Rev. Gen. de Sciences 1896 p. 381.

Kiest men echter kwik als vloeistof, zoo is er geen bezwaar tegen om het gas in eens van den normalen of zelfs van verdunden toestand, zoo dit gewenscht wordt, tot meer dan 100 atmosferen op te voeren [1]).

In de tweede plaats kan het tusschen zuiver kwik en staal opgesloten gas niet verontreinigd worden door vluchtige bestanddeelen, welke het anders uit de in den pompcylinder gebrachte vloeistof of uit het in den cylinder gebruikte smeermiddel zou kunnen opnemen.

Deze voordeelen komen vooral in aanmerking waar men matige hoeveelheden van zuivere of kostbare gassen heeft samen te persen, en voor dit doel mag men een toestel van de afmetingen van dien van CAILLETET in een laboratorium onmisbaar noemen.

Als bewijs dat de te beschrijven compressor in alle opzichten voor het beoogde doel geschikt is, kan worden aangevoerd, dat deze in de laatste acht jaren druk gebruikt is doch niet de minste verdere wijziging heeft ondergaan, noch de minste moeite heeft opgeleverd, terwijl het aanbrengen der verbeteringen in vroegere jaren (voornamelijk in '88) het gevolg is geweest van herhaalde teleurstellingen, die telkens in den voortgang mijner proeven zoo talrijke en lastige storingen brachten, dat ik er bijna aan moest wanhopen een gemakkelijk te behandelen en volkomen vertrouwbare kwikpomp tot stand te brengen.

Bij het nagaan van den verkregen toestel moet niet uit het oog worden verloren, dat deze door geleidelijke verbetering uit de CAILLETET-pomp is ontstaan, terwijl ook sporen van minder geslaagde wijzigingen zijn overgebleven. Het zou natuurlijk mogelijk zijn thans van meet af een compressor te ontwerpen, die uit een werktuigkundig oogpunt door betere harmonie van afmetingen fraaier van vorm en constructie was. Dit is een vraagstuk, tot de oplossing waarvan zich, naar ik hoop, wel eens een werktuigkundige zal voelen aangetrokken. Voor mij was het voldoende een toestel verkregen te hebben, die uit natuurkundig oogpunt goed werkt, en volgens welks model elke andere CAILLETET-pomp eveneens met vrucht kan worden gewijzigd.

§ 2. Om dezen nieuwen compressor met dien van CAILLETET gemakkelijk te kunnen vergelijken, is de laatste in fig. 1 op Pl. I

[1]) Het samenpersen ineens heeft een sterke verwarming ten gevolge (als bij de vuurpomp) niettegenstaande de sterke afkoeling door de wanden en door het kwik. Een ontplofbaar mengsel mag niet met de pomp worden samengeperst, daar het door die verwarming tot ontbranding kan worden gebracht. Het geval deed zich eenmaal voor, toen door een ongeluk methan en zuurstof gemengd raakten. De manometer werd verbrijzeld en weggeslingerd, een vuurstraal schoot uit een der afvoerbuizen, bij het openen van de pomp bleken verscheiden deelen verbrand te zijn. De ontploffing liep gelukkig zonder persoonlijk ongeval af.

afgebeeld. Fig. 1 is een doorsnee, fig. 2 en fig. 3 geven aan op welke wijze het samen te persen gas door de zuigkraan λ in den pompcylinder wordt aangevoerd.

Pl. III is een schematische figuur van den nieuwen compressor met de daarbij behoorende hulptoestellen. De bedoeling van deze plaat is de werking van de verschillende deelen duidelijk te maken. De laatste zijn daarbij voor het meerendeel alle op dezelfde schaal en in vereenvoudigden doch herkenbaren vorm in teekening gebracht, de verbindingen zijn geheel schematisch. Den werkelijken vorm der deelen, voor zoover zij niet voldoende door deze Plaat worden voorgesteld, kan men nagaan op Pl. IV, V en VI fig. 1 en 2, terwijl de fig. 1, 2 en 3 van Pl. II de werkelijke samenvoeging der deelen in vooraanzicht van de voorste helft, zijaanzicht en achteraanzicht van de achterste helft doen kennen[1]).

Ziehier thans een nadere toelichting van de wenschelijkheid van de meest belangrijke veranderingen[2]). Een overzicht daarvan werd gegeven in § 3 Med. No. 14 (Zitt. van Dec. '94) waarop ik, om in geen herhalingen te vervallen, in de eerste plaats verwijs.

𝔄 1. Vermeden moest worden, dat door de pakking (verg. δ, Pl. I, fig. 1) lucht in de pompbuis binnen kan dringen,

𝔄 2. dat door gebrekkige smeering de zuiger beschadigd wordt en verdere sluiting van de pakking dus niet te verkrijgen zou zijn, en

𝔄 3. dat het kwik door het smeermiddel verontreinigd wordt.

Deze verontreiniging verzamelt zich nl. bij de persklep, houdt gas onder hoogen druk beneden de persklep terug en maakt teruglekken van kwik, daarna van gas, uit het reservoir onder hoogen druk mogelijk. Het is derhalve van het grootste belang, dat het kwik volmaakt zuiver is en blijft. Bij de meeste wijzigingen, die ik aanbracht, stond de wensch het kwik zuiver te houden op den voorgrond.

Dit alles kon bereikt worden door den dompelaar, welks opwaartsche beweging in den compressor van CAILLETET de samenpersing van het gas ten gevolge heeft, (zie α Fig. 1, Pl. I) naar een afzonderlijke persbuis C′ Pl. III over te brengen, van waaruit hij gelijk op deze schematische figuur in het oog valt, door een

---

[1]) De overeenkomst der vormen wijst op de teekeningen gemakkelijk den weg, buitendien zijn de letters zoo gekozen, dat de letter op zich zelf een bepaald deel van den toestel aanduidt, het eerste daarachter gevoegde cijfer een bepaald onderdeel van dat deel en verder daarachter gevoegde cijfers weder details van dat onderdeel.

[2]) Eenige der nieuw aangebrachte stukken werden met veel zorg vervaardigd door den Heer J. W. GILTAY (firma KIPP & ZONEN); ik breng verder gaarne mijn dank aan de Heeren KOUW en CURVERS, instrumentmakers bij het laboratorium, die mij bij de wijzigingen met groote toewijding terzijde stonden.

wijde koppelbuis *d*, het kwik in den pompcylinder *e* op en neer beweegt. Als smeermiddel werd glycerine genomen, waardoor eene voldoende smeering bereikt kan worden, terwijl toch deze stof zich niet als vaseline, en vooral oliën, met het kwik door samenwrijven vereenigt tot een boterachtige stof (zie in 't bijzonder 𝔄 3).

De aanraking van het kwik met de pakking is geheel uitgesloten door boven het kwik eene laag glycerine te brengen, waartoe de gelegenheid bestaat nu de pakking niet onder maar boven het kwik is aangebracht.

De pakkingbus *b* is geheel onder glycerine gedompeld, zoodat de pomp, zoo de pakking niet sluit, hoogstens glycerine naar binnen kan zuigen; mocht echter onverhoopt lucht naar binnen treden, zoo kan deze wel de werking van de pomp doen ophouden, doch zich niet met het behandelde gas vermengen. Daartoe zou eerst het kwik en de glycerine geheel naar de zuigzijde moeten zijn overgeworpen, waartegen bovendien de noodige voorzorgen genomen zijn.

𝔅. 1. Zal de pakking van den dompelaar geen last opleveren, zoo is het noodig, dat deze bij goede sluiting weinig wrijving geeft, tot welk doel de pakking van CAILLETET door een manchetpakking vervangen is, en

𝔅. 2. dat de dompelaar volmaakt glad blijft (vergel. 𝔄. 2), hetgeen op den duur slechts te verkrijgen is, wanneer voor een volmaakt rechtlijnige beweging daarvan onafhankelijk van de pakking gezorgd wordt, tot welk einde leiblokken en trekstangen dienen, terwijl ook de balansarm overeenkomstig gewijzigd moet worden.

𝔅. 3. De beweging van het kwik mag alleen langzaam zijn (20 tot 30 heen- en weergangen per minuut), om deze te verkrijgen en tevens bij beweging met de hand volmaakt regelmatig te doen plaats hebben, is de krukas door kettingraderen aan een werkas gekoppeld, die 60 (met electromotor tot 90) omwentelingen per minuut maakt.

ℭ. De pompcylinder dient bij het samenpersen steeds geheel met kwik gevuld te worden, opdat niet het in de schadelijke ruimte achterblijvende onder hoogen druk samengeperst gas het zuigen bij het teruggaan van het kwik onmogelijk make.

Telkenmale wanneer het kwik het gas door de persklep in het reservoir van samengeperst gas drukt, wordt met het gas eenig kwik medegesleept. Om dit verlies aan te vullen, laat men bij de pomp van CAILLETET van tijd tot tijd in de zuigruimte eenig kwik uit het kamertje boven *v* (Pl. I fig. 2) bijvloeien. Na eenigen tijd ontstaat er echter, vooral ook ten gevolge van de bij de constructie van die pomp onvermijdelijke lekkage van kwik naar buiten, onzekerheid omtrent de hoeveelheid kwik, die zich in het hoogdrukreservoir van de pomp bevindt.

Wordt in het laatste te veel kwik gebracht, dan zou het in de toestellen, waarheen men het samengeperste gas leidt, overstroomen.

Bij de gewijzigde pomp wordt de te gebruiken hoeveelheid kwik eens vooral juist afgemeten en staat deze niet aan vermindering bloot. Verder is tusschen het reservoir van samengeperst gas en den pompcylinder een capillaire verbinding aangebracht, door welke men eene nader te regelen hoeveelheid kwik uit het eerste in de pompruimte terug kan laten vloeien, zoodat telkens bij het samenpersen een kleine overmaat van kwik in de laatste aanwezig is.

D. 1. Voor de goede sluiting van de persklep, die het pompreservoir van den pompcylinder scheidt, is eene zuiver recht op en neergaande beweging wenschelijk.

D. 2. Ook moet er bij de afwerking van het boveneinde van de pompruimte rekening mede gehouden worden, dat van het samengeperste gas niets in groeven, holten of onregelmatigheden van de wanden mag blijven hangen, daar dit denzelfden invloed kan hebben als luchtbellen, die zouden blijven hangen aan in de nabijheid van de persklep verzameld vuil, wanneer daartegen niet volgens A. 3. gewaakt was. Het is toch niet ongewoon, dat al het gas uit den pompcylinder tot minder dan 1 cM.^{3} gecomprimeerd is, wanneer het door de persklep gedreven wordt. Ook moet alles geheel vrij van roest blijven, hetgeen weer insluit dat alleen volmaakt droog gas in den pomp wordt toegelaten. Met behulp van de genomen voorzorgen (vergel. ook B 1 en A 1) is het mogelijk in den pompcylinder werkelijk een luchtledig te verkrijgen, wat voor een goede zuigwerking in de eerste plaats noodig is.

D. 3. In deze luchtledige ruimte moet in de zuigphase het gas worden toegelaten, alweder zonder dat tevens lucht binnen kan treden, het kwik verontreinigd kan worden, of belemmeringen aan het toestroomen van het gas in den weg worden gelegd, terwijl verder van den pompcylinder naar de zuigzijde ook onder den hoogsten druk niets terug mag lekken.

In de oorspronkelijke pomp van CAILLETET wordt dit bewerkt door een kraan, die met behulp van hefboomen en excentrisch op een schijf aan de werkas van de pomp bevestigde nokken (verg. Pl. I) op de juiste oogenblikken geopend en gesloten wordt. Een dergelijke kraan kan niet werken zonder gesmeerd te worden en allicht komt er dan iets van het smeermiddel op het kwik, waardoor de pomp onbruikbaar wordt (vergelijk A 3). Men kan er niet op vertrouwen, dat de kraan gedurende eenigen tijd goed gesmeerd blijft en bij het smeeren staat men er aan bloot, dat lucht binnentreedt, waardoor het gas verontreinigd kan worden. Ook is het moeilijk de kraan-

opening vrij van het smeermiddel en dus steeds voldoende ruim te houden.

Toch had CAILLETET goede gronden voor het aanbrengen van een kraan. Immers een gewone klep zal in 't algemeen of niet voldoende sluiten bij de verschillende drukkingen, waarbij dit het geval moet zijn, of hij zal bij de hoogste drukking worden vastgeklemd, zoodat hij in de volgende zuigphase geen gas in den pompcylinder zal toelaten.

Om dus die kraan weer, ten einde de noodzakelijkheid van het smeeren te ontgaan, door een klep te vervangen, was het (gelijk in Med. N^{0}. 14 is opgemerkt) noodig eene bijzondere inrichting te bedenken, bij welke aan de bovengenoemde eischen voldaan kan worden zonder in de bezwaren van gewone kleppen te vervallen De in § 3 beschreven klep heeft het, wat dit punt betreft, mogelijk gemaakt ongestoord met de pomp door te werken, zoolang men dit wenscht. Slechts zelden hapert de zuigwerking en dan is het voldoende de pomp bij zuigstand eenige oogenblikken te laten stilstaan om de klep weer los te zuigen.

€. 1 Op de mogelijkheid van het terugslaan van kwik, of wat soms nog erger kon zijn, van het reeds samengeperste gas in de toestellen, waaruit gezogen wordt, tengevolge van teruglekken langs persen zuigklep vooral wanneer het werken van de pomp om een of andere reden eenigen tijd wordt afgebroken, moet altijd gerekend worden. Dit terugslaan zou anders tot groote stoornissen en zelfs tot ongevallen aanleiding kunnen geven. In de oorspronkelijke pomp van CAILLETET is daartoe wel eens een voedingsklep (μ Pl. I fig. 1) aangebracht, doch deze is later weder verwijderd. Kwam het er werkelijk toe, dat deze kleine ebonietklep dienst deed, en aan een druk van 100 atmosferen bijv. weerstand bood, zoo was zij daardoor tevens vastgedrukt en was aan het zuigen van de pomp een eind gemaakt. Deze kon dan niet weder in werking worden gebracht zonder hoogst omslachtige bewerkingen, tenzij men gas zou willen verliezen of met lucht laten verontreinigen. Verder bracht deze klep storing in het toestroomen van het gas naar de pompbuis.

Bij den nieuwen compressor is een veiligheids-voedingsventil (zie onder g_{10} Pl. III) geconstrueerd, dat in gewone omstandigheden geheel los beneden zijn zetel ligt, doch door het kwik, zoodra dit naar de zuigzijde doordringt, wordt opgeheven en tegen zijn zetel wordt aangedrukt, terwijl verder het losrukken van de klep van den zetel, nadat zij daarop door hoogen druk is vastgedrukt, zonder de pomp te openen van buiten af kan geschieden.

€ 2. Tegelijkertijd kan van deze klep gebruik gemaakt worden om

de pomp aan de zuigzijde af te sluiten, wat altijd geschiedt zoodra men de pomp stil laat staan.

Na storing of stilstand bij gesloten ventil opnieuw in beweging gebracht begint de pomp de zuigruimte tot aan het ventil luchtledig te pompen, waarna men door dit laatste te openen de verbinding met de zuigbuis weder tot stand kan brengen.

𝔈. 3. Daar bij de minste verontreiniging van het kwik, (en in 't bijzonder wanneer er zich ijzersplintertjes of andere harde stofjes in de pomp bevinden), de kleppen niet meer volkomen afsluiten, kan een deel van het kwik naar de zuigzijde overgaan. Om te voorkomen dat dit terecht komt in de toestellen, uit welke gezogen wordt, is de voorkamer g_6 (Pl. III) aangebracht, die desnoods de geheele hoeveelheid boven de zuigklep in den pompcylinder aanwezig, kan opnemen.

𝔉 Het samengeperste gas moet geheel van kwik bevrijd worden. Gedeeltelijk kan hiertoe reeds dienen de uitspreiding van het gas in het domvormige reservoir, waarin het bij de pomp van Cailletet wordt samengeperst voor het in de afvoerbuis wordt toegelaten. Het

𝔉 1. bleek echter voordeelig nog een spathoed en scheiplaatje aan te brengen.

𝔉. 2. Tot verdere scheiding draagt bij het overbrengen in een fleschje, k_{11} (Pl. III) waarin de gasstroom nog eens van richting veranderen moet, terwijl

𝔉. 3. de laatste sporen kwik worden weggenomen door een kwikfilter k_8 (Pl. III) waarin het kwik langs koper en goudblad wordt geleid.

𝔊. Ten einde gewaarschuwd te worden wanneer kwik in de voorkamer g_6 of in het overstortfleschje k_3 overgaat, en na te kunnen gaan hoe de stand van het kwik in de persbuis C' is, zijn door de stalen wanden heen geisoleerde contacten gebracht, welke, de eerste blijvend, de andere door het neerdrukken van contrôle knoppen, met een electrische schel verbonden worden.

𝔋. Het vorige geeft aan wat noodig is om het zuivere gas aan de zuigzijde op te nemen en aan de perszijde op hoogen druk samengeperst af te voeren van kwik bevrijd.

Om geregeld met de pomp te kunnen werken is het noodig nog verschillende hulpinrichtingen aan te brengen. Daartoe behooren

𝔋. 1. een aantal kranen, van welke verscheidene op een kranenbord zijn vereenigd, waarbij ook

𝔋. 2. gelegenheid bestaat om behalve (evenals bij Cailletet) de spanning in het reservoir van de pomp, ook die in de onder druk gebrachte toestellen te meten.

𝔋. 3. een veiligheidsdop, welke springt wanneer de druk zoo hoog

stijgt dat een van de aan de pomp gekoppelde onder druk gebrachte toestellen gevaar loopt, en

ℌ. 4. een veiligheidsbuis aan de zuigzijde, ten einde de daar aan te brengen toestellen te beveiligen,

ℌ. 5. eene verbinding met de luchtpomp om den compressor en al het toebehooren luchtledig te zuigen alvorens er zuiver gas in wordt toegelaten.

De bewerkingen, welke met de pomp worden verricht, kunnen tot drie soorten worden teruggebracht, van welke de voorstelling in de schematische figuur wordt verkregen door I, II of III met de zuigbuis van de pomp te verbinden. Alvorens deze drie bewerkingen nader te behandelen zullen wij eerst de pomp zelf nauwkeuriger beschrijven.

§ 3. *α. Pakking van de persbuis* (zie Pl. IV). De zuigerstang of dompelaar A'_3 loopt in een pokhouten voering b_3 passende in een in de persbuis C'_0 uitgedraaide holte. Het hout wordt voor men het afdraait in glycerine gedrenkt [1]). Op deze voering steunt een manchet van leer b_{41}, die in een daartoe vervaardigden vorm onder bevochtiging geperst wordt. De binnenzijde van de manchet wordt als de druk beneden de manchet hooger is tegen de stalen stang gedrukt, hoe hooger dan de druk is, des te krachtiger wordt tevens de sluiting. Wanneer de plunger echter omhoog rijst en er zuiging in de persbuis komt, welke zuiging bij afgesloten zuigklep tot 10 cm. kwik kan bedragen, (verg. Pl. III) zou de sluiting door den druk van buiten af worden opgeheven; de leeren ring moet dan dus kunstmatig tegen de zuigerstang zijn aangedrukt (zie § 2 𝔄 1). Daarom is binnen in de manchet een ring van caoutchouc b_{42} gelegd, die bij het aanzetten van den pakkingring den kraag tegen den dompelaar drukt.

De pakkingdrukker b_{21} met de voering b_{22} wordt neergedrukt door den wartelkop b_1, die op den perscylinder geschroefd wordt. In dezen kop is weder een houten voering b_{31} geschroefd, door welke de plunger loopt.

Ten einde de pakking geheel onder glycerine te houden (zie § 2 𝔄 1) is op den kop een bakje aangebracht b_{12}, dat geheel met glycerine gevuld wordt en door twee buisjes b_{13} en b_{14} en geulen b_{32} in de wartelmoer in verband staat met de holte tusschen de wartelmoer en den cylinder b_{15} en de ruimte tusschen den pakkingdrukker en den dompelaar; door het langere buisje kan bij het vullen de in deze

---

[1]) Voorloopig wordt het na in glycerine gelegen te hebben nagenoeg op maat afgedraaid, na opnieuw in glycerine bewaard te zijn, wordt het op maat bewerkt. Men houdt stukken ter vervanging in voorraad.

ruimte aanwezige lucht ontwijken, welke laatste verdrongen wordt door de glycerine, die door het andere buisje de genoemde holte vult.

De schroefgangen b_{16} tusschen den cylinderwand C_1 en den kop b_1 worden met was sluitend gemaakt om te voorkomen dat de glycerine langs dezen schroefgang weglekt.

Wordt de toestel eenigen tijd niet gebruikt, zoo verwijdert men de glycerine om het aantrekken van water en roesten te vermijden en legt men de houten voeringen ter bewaring in glycerine.

Bij het afschroeven van den kop wordt de alsnog afstroomende glycerine opgevangen in het bakje V_{12}, dat op de steunring V_{10} past. De glycerine wordt uit den perscylinder met behulp van een pipet en vloeipapier verwijderd. Het kwik (7 KG.) laat men in de pomp.

Bij het in elkaar zetten van den toestel giet men juist afgemeten hoeveelheden glycerine (70 cM^3.) in den perscylinder en in het bakje b_{12}.

Om glycerine in de gesloten pomp te brengen schuift men de pakking onder zuiging losser, om glycerine te verwijderen draait men onder druk een der contacten een weinig los. Is de juiste hoeveelheid glycerine aanwezig, dan moet (§ 2 𝔖), wanneer men gedurende een zuigerslag de knop behoorende bij het contact C'_3 neergedrukt houdt, dit niet schellen, wanneer men evenzoo handelt met de bij C'_5 behoorende knop, dit altijd schellen, en met de bij C'_4 behoorende knop het laatste alleen een enkel oogenblik schellen. Een contact (met platinapunt) bestand tegen hoogen druk is op Pl. V fig. 2 afgebeeld.

β. Op- en neergaande beweging van den dompelaar. De dompelaar A'_3 vormt een geheel van gesmeed staal met den dwarsarm A'_2 (zie ook Pl. II fig. 3) en de naar boven loopende stang A_1 die door het leiblok V_{20} schuift (zie § 2 𝔅. 2) welk laatste uit twee op elkaar geschroefde helften V_{21} en V_{22} bestaat en met den drager V_{20} aan het frame V_0 verbonden is.

De olie, die bij het smeeren van het leiblok afstroomt, wordt opgevangen in het bakje A'_4 dat los op het kruisstuk past, en kan dus de glycerine niet verontreinigen (zie § 2 𝔄. 3).

De zijarmen van het kruis A'_2 worden door de trekstangen S_{41} op en neerbewogen. Deze zijn gekoppeld aan een vatring S_3 die om den afgedraaiden cylinder C'_0 glijdt (zie § 2 𝔅.2); om de bouten S_{34}, met welke zij aan den vatring S_3 bevestigd zijn, kunnen de hefboomen S_1 bij het op en neer bewegen draaien.

De balansarm vormt een uit twee symmetrische stukken bestaanden beugel, die zich verwijdt naar de zijde van de persbuis, die hij

omvat (zie Fig. 3 Pl. II en Pl. IV links, boven aanzicht van den vatring), terwijl de beide helften, waar zij aan de krukstang of met de geleding S_2 gekoppeld zijn, onmiddellijk sluiten tegen de vlakke zijkanten dier stangen.

Het stuk S_3, dat uit de tegen elkaar geschroefde helften S_{31} en S_{32} bestaat (zie boven aanzicht Pl. IV) laat ruimte open om de contactschroefjes C'_3 C'_4 C'_5 bij het op en neergaan door te laten en is ter bevordering van de veiligheid met een plaatje S_{30} afgedekt, waarin zich een smeergaatje bevindt, dat naar de smeerkanalen in S_{31} en S_{32} voert.

γ. Overbrenging van de beweging, drijfwerk. Men raadplege hierbij fig. 1, 2 en 3, van Pl. II opwelke duidelijkheidshalve geen letters zijn geplaatst.

De trekstang, *t*, Pl. IV wordt bewogen door de krukas U_{11} U_{12} U_{13} op welke een palschijf met pal op paldrager om teruggaande beweging onmogelijk te maken.

Deze verbetering komt vooral te pas als de persklep lekt. Zij is echter ook van nut wanneer men de pomp stilzet en daarbij, om zoo min mogelijk gelegenheid tot teruglekken te geven, den dompelaar in nagenoeg den laagsten stand stelt.

Aan de krukas is aan de eene zijde het vliegwiel met een spie bevestigd aan de andere zijde een getande schijf met ketting overbrenging naar een tweede getande schijf op de eigenlijke werkas. Die as rust in een bak, die met stevige schroeven aan het frame is vastgeschroefd en nog door een afzonderlijke schuingeplaatste schoorstang gesteund wordt.

Op de werkas is in de figuur de riemschijf geteekend over welke de riem loopt naar de door een stoommachine in beweging gebrachte hulpdrijfas aan den muur, tegenover welken de pomp te Leiden is opgesteld. Men kan in plaats daarvan ook een groote en licht gebouwde poulie van 1 M. middellijn aanbrengen om de pomp met een electromotor van 1 Pk door tusschenkomst van dezelfde hulpdrijfas te doen werken. Eindelijk is er gelegenheid om een handkruk op die as te plaatsen, ten einde deze in behoorlijk tempo (verg. § 2 𝔅. 3) door een of twee man te laten draaien.

δ. Persbuis en verband van het kwik van persbuis en pompcylinder. De dikwandige perscylinder C'_0 rust met het voetstuk C'_{60} op het frame V, waarop het met vier bouten C'_7 stevig vastgeschroefd is, terwijl de plaats door stelpennen C'_{72} is aangegeven.

Aan een directe verbinding met de pompcylinder stonden frame en krukstang in den weg.

Even boven den bodem van den cylinder is derhalve een doorboorde tap met schroefdraad C'_8 aangesmeed, op welke de dikwandige gebogen verbindingsbuis $d_0\,d_2$ (zie Pl. III, VI fig. 1 en II) door de wartelmoer d_1 wordt opgesloten. Het T-stuk d_2 vormt een geleding tusschen den elleboog d_0 en de dubbelgekromde buis d_3, welke met de wartelmoer d_4 op het eigenlijke pompstuk e_{00} (Pl. V) waarop een schroefdraad gesneden is, bevestigd wordt.

De wartel d_1 steunt op de buis met behulp van een aan d_{00} gesmeeden kraag d_{03} en de sluiting wordt verkregen door de pakkingring d_5. De wartel d_4 moest eenigszins meer omslachtig bevestigd worden. Op de buis d_{30} is een ring d_{31} geschroefd boven welken een caoutchoucring d_6 ligt, een plaatje d_{33}, dat om de schroefdraad van d_{30}, welke naar boven iets afgerond is, juist heen kan glijden, en een afgeronde ring d_{34} sluit dezen caoutchoucring op. Bij het aanzetten van de moer d_4 geeft dit caoutchouc een volkomen sluiting.

Het T-stuk d_{20} (Pl. VI fig. 1) wordt op de beide buizen d_0 en d_3 geschroefd, zoodat de bocht de juiste maat verkrijgt, daarbij wordt aan de leerpakkingen d_{71} en d_{81} een passende dikte gegeven, de sluiting wordt verkregen door de contramoeren d_{91} en d_{92}.

De weg, dien het kwik neemt, is in het T-stuk onderbroken door twee bochten d_{201} en d_{202}, die uitmonden in eene ruimte d_{203}, welke ruimte gesloten is door een tap met pakking d_{23} voorzien van een opening met schroefje d_{24} en pakking.

Men maakt ervan gebruik om bij het schoonmaken van de pomp het kwik af te tappen, tot welk einde men het T-stuk naar beneden keert, verder zullen glycerinedruppels zoo zij met het kwik mochten worden medegesleurd zich in d_{203} verzamelen en door d_{24} kunnen worden afgetapt. De dubbel gekromde buis behoeft slechts zelden losgenomen te worden. Het levert veel gemak op dat het kwik op deze wijze altijd in de pomp kan blijven en voor stofjes of splintertjes niet behoeft te worden gevreesd.

e. Het pomplichaam e met watercirculatie e_0 (Pl. III en V) is in hoofdzaak hetzelfde als bij CAILLETET. Evenzoo wordt ook de sluiting van den kop e_4 op het pomplichaam verkregen door een leeren ring terwijl een laag kwik deze pakking volmaakt afsluit [1]). Ten einde morsen van kwik te voorkomen is de ijzeren rand e_1 aangebracht [2]).

[1]) Het aanzetten van de pakking geschiedt met een sleutel met zeer langen staart.

[2]) De vloer in de nabijheid van de pomp is er op ingericht dat men kwik gemakkelijk kan verzamelen.

ζ. Verbinding van pompcylinder en drukreservoir. Het capillaire staalbuisje i komt aan beide einden uit in een kraan i_1 i_2 De laatste is ter hoogte van de zuigklep aangebracht. In het begin werd de communicatie gemakshalve langs d_{24} tot stand gebracht, doch het valt in het oog, dat dan het doordringen van gas in den pompcylinder, zoo het kraantje niet tijdig gesloten wordt, tot groote storing aanleiding kan geven.

De kranen i_1 i_2 zijn samengesteld volgens het gewone Leidsche model van hoogdrukkranen. Het komt voor de goede werking van deze er op aan, dat alles zeer nauwkeurig op de draaibank bewerkt is, zoodat de punt van de spil, i_{230}, die gehard wordt, zuiver centrisch past op de boring i_{21}. Wanneer de spil los gedraaid wordt, moet het gas vrij langs i_{231} kunnen bewegen en mag de daardoor opengelaten ruimte dus niet te klein zijn. De schroefdraad i_{232} mag niet in de pakking snijden wanneer de kraan geheel opengeschroefd is, en de spil i_{233} moet dus de volle dikte hebben, uit welke de schroef is gesneden, en juist sluitend passen in het ringetje i_{25}; iets beneden de pakkingbus moet de schroefgang eindigen in een cylindrische boring overeenkomende met het buiten de pakking uitstekende deel van i_{233}. De pakking wordt in een conische ruimte aangedrukt en er moet dus voor gezorgd worden, dat er steeds tijdig nieuwe leertjes (of kurkschijfjes) aan de pakking worden toegevoegd voor dat de pakkingdrukker i_{26} door de moer i_{27} te ver is neergedrukt. Bij de plaatsing van de kraan in de geleiding heeft men er op te letten, dat de punt gekeerd is naar die zijde, waar het wegnemen der pakking, hetwelk deze kranen immers juist toelaten, moeilijkheden op zou kunnen leveren. Om te waarschuwen dat de stand van een kraan niet veranderd mag worden neemt men het handvat af van het vierkant einde der spil.

De capillair l_0 is als gewoonlijk met schroefdraad en marine lijm in de overpijpjes bevestigd.

Bij geopenden afsluiter i_2 is de boring i_{21} in verband met de kraan i_1. In de boring i_{101} van dit tapstuk bevindt zich een filter bestaande uit naast elkaar gepakte platinadraden i_{104}, opgesloten in een emmertje met een zeefvormigen bodem i_{103}, en met een randje en pakking i_{102} rustende op de tap zelf. Een goede werking van het filter onderstelt dat de pomp goed schoon gemaakt is, wat bij mijne constructie slechts zelden noodig is en dus met de uiterste zorg kan geschieden.

Met een der kranen i regelt men, met de andere sluit men geheel af, wat nimmer vergeten mag worden wanneer men een oogenblik het werken

staakt. Twee kranen zijn overigens noodig om, zoo dit noodig blijkt, het capillairtje van de pomp af te kunnen nemen zonder verder stoornis in het werk te brengen. Gaat alles goed zoo ziet men het buisje onder den invloed van den afwisselenden druk regelmatig (als een Bourdonsche veer) tusschen twee standen heen en weer gaan.

De boring i_{11} staat in verband met de boring i_{02} in het pomplichaam. Om het kraanstuk i_1 daarop aan te brengen zoodat de pakking kan worden aangezet zonder dat het stuk zelf draait, (wat de beschikbare ruimte met het oog op de daaraan verbonden capillair niet toelaat) is aan i_{10} een cylindervormig verlengstuk i_{12} met flens i_{13} gesmeed. Men bevestigt het in de boring e_{02} met behulp van een in tweeën gesneden doorboord tapstuk met schroefdraad i_{17}, hetwelk met pennen tot een enkel stuk vereenigd wordt.

In de boring e_{02} is een eboniet dopje e_8 met pakking bevestigd zoodat, wanneer het kwik door i zoover mogelijk wegstroomt er toch een laag overblijft om de sluiting van e_4 in e_{00} te beschermen.

η *Persklep en toebehooren.* De stalen persklep (Pl. V fig. 1) rust op den zetel e_2, die in het met een bijzonder fijn afgewerkten en zonder speling op de tap passenden schroefgang voorziene, boveneinde van de boring in het pomplichaam wordt geschroefd (zie § 2 $\mathfrak{D}$. 2). De boring in dit stalen zetelstuk is van onderen trompetvormig glad uitgedraaid, zoodat bij het samenpersen het gas niet in bellen kan blijven hangen (zie § 2 $\mathfrak{D}$. 2). De sluiting van den zeteldrager op het pomplichaam wordt door opgesloten pakking e_{22} verkregen.

Het conische deel van de klep e_{31} is op den zetel e_{23} met de uiterste zorg geslepen, bij de beweging vindt zij hare geleiding (zie § 2 $\mathfrak{D}$. 1) door een in de cylindervormige opening e_{24} op en neer glijdenden cylinder e_{32}, waarin langs de beschrijvende lijnen stukken zijn uitgesneden, het verlengstuk e_{33} wordt door de veer e_{78} en de pen e_{74} verhinderd in een te groote beweging naar boven.

In de klep kan verder tusschen e_{31} en e_{33} worden ingeschroefd een zacht gebogen asbest plaatje e_{34}, dat in sommige gevallen eene betere afsluiting verzekert, doch niet altijd wordt toegepast.

Het bovendeel van den spathoed e_{70} wordt gedragen door den cylindermantel e_{751}, die geschroefd is op e_2. In dezen cylindermantel stijgt het overvloedige langs de persklep geperste kwik op, het gas ontwijkt door de openingen e_{752} en wordt door den tweeden cylindermantel e_{76} (zie § 2 $\mathfrak{F}$. 1) naar beneden gericht.

Het plaatje e_{71} voorkomt het doordringen van kwik in het bovenstuk van den dom (zie § 2 $\mathfrak{F}$. 1). Na aanbrengen van den tweeden

mantel werden nimmer meer kwikdruppels op het plaatje gevonden.

De afvoerbuizen van het gas uit den kop, e_5 en e_6 zijn als bij CAILLETET boven voorzien met platte kanten om ze op de pakkingringen in den bodem vast te kunnen schroeven. De kraan e_{41} door welke men het gas kan laten uitstroomen, zonder de buisjes e_5 en e_6 te gebruiken, is wegens den hinderlijken kwiknevel, die met dit openen bij hoogen druk gepaard gaat, buiten gebruik.

θ. Zuigklep. (Zie op Pl. V fig. 1 de verschillende doorsneden en details van de klepkast en toebehooren.) Tegen de platte voorzijde van het pomplichaam is (vergl. Pl. III) de stalen klepkast f geklemd, welks boring f_1 aansluit op de boring in het pomplichaam. De aansluiting wordt verkregen door bouten, welke door de gaten f_2 gaan en geschroefd worden in de gaten e_{01} in het pomplichaam. Tusschen de vlakke zijden van het zuigklepstuk en van het pomplichaam wordt bladcaoutchouc gelegd (45 mgr. per cM².) over ter bevordering van de sluiting aangebrachte gleufjes f_{21}.

De zuigklepzetel f_3 wordt in het stuk f geschroefd, waarbij de pakking f_4 afsluiting geeft. De klepzetel is doorboord met talrijke fijne openingen f_6. De klep f_5, die zorgvuldig geslepen is op den klepzetel, vindt door het cylindrische staafje f_{50} geleiding in het klepzetelblok, terwijl het conische deel f_{51} de openingen in de klepzetel afsluit. Zij wordt door het veertje f_{57} met pinnetje f_{56} steeds tegen den zetel gedrukt. De klepzetel kan uitgeschroefd worden met behulp van den daaraan gedraaiden op twee plaatsen onderbroken ring f_{31}. In het kleplichaam wordt een plaatje caoutchouc f_{53} geklemd met behulp van het ingeschroefde stukje f_{52}, een vierarmig stalen veertje f_{54}, drukt de randen van het caoutchoucschijfje zacht veerend tegen den klepzetel. Er is dan een merkbare overdruk van de perszijde noodig om de stalen klep op den klepzetel vast te drukken. Wordt dit bij hoogen druk het geval zoo rust het caoutchoucblad eenvoudig op een plat vlak gevormd door het bovenvlak van den klepconus en de bovenzijde van het klepzetelblok. De ingeschroefde tap of klepkastdeksel f_7 met pakking f_8 veroorlooft zich te overtuigen van de goede werking van de klep en ook den klepzetel met klep uit de klepkast te verwijderen.

ι. Veiligheidsventil. Met de klepkast vormt de zijdelings aangebrachte zuigkast f_{01} een geheel van gesmeed staal, de boring f_9 geeft verband van de zuigruimte f_1 en f_{11}, de ruimte, die tusschen de ring f_{31} en den klepkastwand open blijft, met het zuigkamertje

f_{91}, waarin het gas uit de zuigbuis g_{10} binnentreedt, zoo de klep g_2 niet gesloten is (verg § 2 𝔈 2).

Deze klep is door een cylindertje g_{22} waarin twee gleufjes, gekoppeld aan een trekstangetje g_{311} met pennetje g_{310}, op welk trekstangetje schroefdraad is gesneden, waarmede het door een moerdraad in het tapstuk g_{32} door de pakking g_{33} kan op en neer geschroefd worden. Dit tapstuk bevat een schroefdraad. Houdt men het pennetje g_{312} vast dan moet door draaien van g_{32} het stangetje op en neer schuiven zonder te draaien gelijk voor het losrukken (verg. § 2 𝔈 1) noodig is. Het draaien geschiedt met behulp van het knopje van g_{32}, g_{321}.

De onderzijde van de buis g_{10} waartegen de veiligheidsklep aanslaat, is om het klepje goed te doen sluiten naar binnen afgerond (zie g_{101}) de caoutcoucbekleeding g_{21} (caoutchouc met veel zinkwit gemengd), die stevig in het bovenvernauwde bakje g_{20} geklemd is[1]), vordert daartoe slechts weinig druk. Het klepje ligt in den regel op drie nokjes g_{41}, die rusten op een steunringetje g_{42}, (tevens de pakking van g_1 opsluitende) zoodat het gas altijd vrij uit g_{10} naar f_{91} kan stroomen, waartoe in de buis g_1 nog gleuven zijn gehakt. Het stangetje g_{311} is dan een paar slagen terug geschroefd en het ventil kan dus nog zonder door het stiftje gehinderd te worden, door plotseling opstijgend kwik zoover opgeheven worden dat het de opening g_{101} afsluit.

Men zal opmerken dat de aansluiting der verschillende deelen van g en f iets meer samengesteld is, dan noodig is ; dit zal ook het geval blijken bij g, hetgeen door de opmerking aan het slot van § 1 wordt verklaard; voor wie een CAILLETET-pomp in een compressor van het Leidsche model wil veranderen kan de detailteekening haar nut hebben.

De wartel g_4 (Pl. VI Fig. 2) sluit g_{10} tegen g_{51}. Van de puntschroef g_{54} wordt als bij CAILLETET gebruik gemaakt om uit het kwikbakje g_{57} door de boring g_{58} en de opening g_{56} kwik in de buis g_{10} te laten vloeien, hetwelk van daar in het zuigkamertje en daaruit in den pompcylinder wordt opgenomen, mits deze ruimten niet onder druk staan. Alleen bij het begin en als lekkage mocht hebben plaats gevonden, wordt deze puntkraan geopend. In den regel zuigt de pomp gas door g_{53} uit de holte g_{52} en de voorkamer g_6 (Verg. Pl. III).

Deze laatste (verg. § 2 𝔈. 3) is vervaardigd uit een geweerloop, die met de benoodigde stalen monturen (zie Pl. VI Fig. 2) is voorzien. Het gas wordt er in aangevoerd door de zuigbuis

---

[1]) Op de draaibank op maat gesneden klepjes worden in voorraad gehouden.

g_{71}. Op de hieraan verbonden tap g_{76} kunnen verschillende toeleidingsbuizen (I, II, III) met wartels en pakking verbonden worden.

Aan het ondereinde is deze voorkamer voorzien van een puntkraan g_{65} om eventueel overgestort kwik af te laten stroomen. Het naar boven omgebogen buisje g_{64}, dat kan worden afgeschroefd, heeft ten doel de afsluiting door een laag kwik te verzekeren. Begint er ook maar weinig kwik in de buis door onvoldoende sluiting van de kleppen over te storten zoo waarschuwt (verg. § 2 Θ) onmiddellijk het contact g_{63} terwijl het contact g_{604} aan zal geven dat er meer kwik overgestort is dan zich in de pompcylinder boven de zuigklep bevond (verg. Pl. III), en dat dus de persbuis C'_0 in het ongereede is geraakt.

z. Afvoer van het gecomprimeerde gas. Het gecomprimeerde gas kan uit het reservoir ontwijken (zie Pl. III) door de buisleidingen k en l. Geschiedt dit langzaam dan zal in 't algemeen al zeer weinig kwik worden medegesleept. Al de kranen worden dan ook steeds zeer behoedzaam geopend en behalve in dringende gevallen laat men het gas altijd even langzaam wegstroomen als het bij geregelde werking van de pomp wordt aangevoerd.

De flens k_{11} (zie Pl. III en Pl. V fig. 3) is aan de omgebogen buis k_{10} van de hoofdgeleiding met marinelijm bevestigd, zij sluit met behulp van pakking k_{12}, die met den wartel k_{13} wordt aangeschroefd op het overstortfleschje k_4. Het contact k_{16} dat onmiddellijk waarschuwt wanneer er eenig kwik in het fleschje overgaat, is van dezelfde constructie als C'_3 (zie Pl. V fig. 2). Het tapstuk k_{15} waarop de afvoerbuis k_{20} met een wartelmoer en pakking sluit, is zijdelings aan het stalen fleschje k_{13} gesneed. Het fleschje is aan het frame bevestigd (zie Pl. II fig. 2 en 1).

De stalen hoogdruk-puntkraan k_{21} (zie Pl. III) met welke de perszijde der pomp wordt afgesloten, is van de bij i_1 en i_2 nog nader toegelichte constructie, zij is evenals k_1 aan het frame bevestigd. Ook de omgebogen buis l_{20} die meer bepaald ten doel heeft den druk in den kop op den manometer af te lezen is met een (kleiner) overstortfleschje l_1 voorzien ; de bodem ervan kan worden afgeschroefd, daar echter kwik aan deze zijde nauwelijks te vreezen is, werd daarin geen schelcontact aangebracht. Uit dit fleschje (hetgeen niet op Pl. II voorkomt daar het niet aan de pomp zelf bevestigd is) wordt de druk naar de bronzen hoogdruk-puntkraan l_2 op het kranenbord geleid en kan langs l_3 naar den manometer N_{23} worden overgebracht.

De stalen filterdoos k_3 Pl. III waarheen het gas uit het overstortfleschje zijn weg neemt, bestaat (Pl. V. fig. 4) uit een hollen cylin-

der k_{30}, op welks tappen door wartelmoeren k_{32} de overpijpen der aanvoer- en afvoerbuizen k_{31} kunnen worden vastgezet. De overpijpen zijn trompetvormig uitgeboord aan de zijde die naar den filtercylinder gekeerd is. In dezen bevindt zich, opgesloten in ringen en tusschen doorboorde steunplaten k_{33}, in de eerste k_{341} samengepakte dikkere in de tweede K_{342} dunnere koperdraden, eindelijk bevindt zich in de laatste k_{343} tusschen twee plaatjes met fijne zeefopeningen, goudblad, om de laatste sporen kwik te verwijderen (verg. § 2 F. 3). Deze filterdoos is nog aan het frame der pomp aangebracht (zie Pl. II, fig. 2 en 1). De kranen, buizen of toestellen, waarin het gas na dezen filter doorloopen te hebben wordt toegelaten, behoeven niet, zooals die, welke er aan voorafgaan, met vermijding van soldeerwerk uitsluitend van staal of een ander materiaal, dat niet door kwik wordt aangetast, vervaardigd te zijn. Zij moeten dan echter ook op zoodanigen afstand van de pomp zelf geplaatst zijn, dat men geen aanraking met kwik behoeft te vreezen, waartoe in de onmiddellijke nabijheid natuurlijk alle aanleiding is. De toeleidingsbuizen van de pomp naar het kranenbord bijv. worden van ijzer of staal genomen [1]).

λ. De *ontploffingsdop* k_4 Pl. III bestaat uit een kamer k_{40}, op welks rand met behulp van een wartel k_{42} en een pakkingring een zorgvuldig gewalste dunne plaat van hard geel koper is geschroefd. De dikte en bewerking wordt telkens zoo gekozen, dat men zeker kan zijn van springen bij een bepaalden druk, terwijl lekken (als bij een veiligheidsklep zoo licht voorkomt) is uitgesloten.

μ Het kranenbord. De buis k_5 (Pl. III) voert het samengeperste gas naar de hoofdbuis n_0 van het kranenbord, welke de takken n_{11}, n_{21} en n_{31} draagt, zoodat het gas langs vier wegen kan worden afgevoerd.

Langs de kraan n_{12} wordt in den regel het gas naar de toestellen gevoerd in welke men het wenscht te bewaren of bij proeven te gebruiken, en wel is aan de buis n_{14} een reservoir p gekoppeld, dat in vele gevallen als windketel dient, terwijl de toestellen bij de kraan n_{18} werden aangekoppeld.

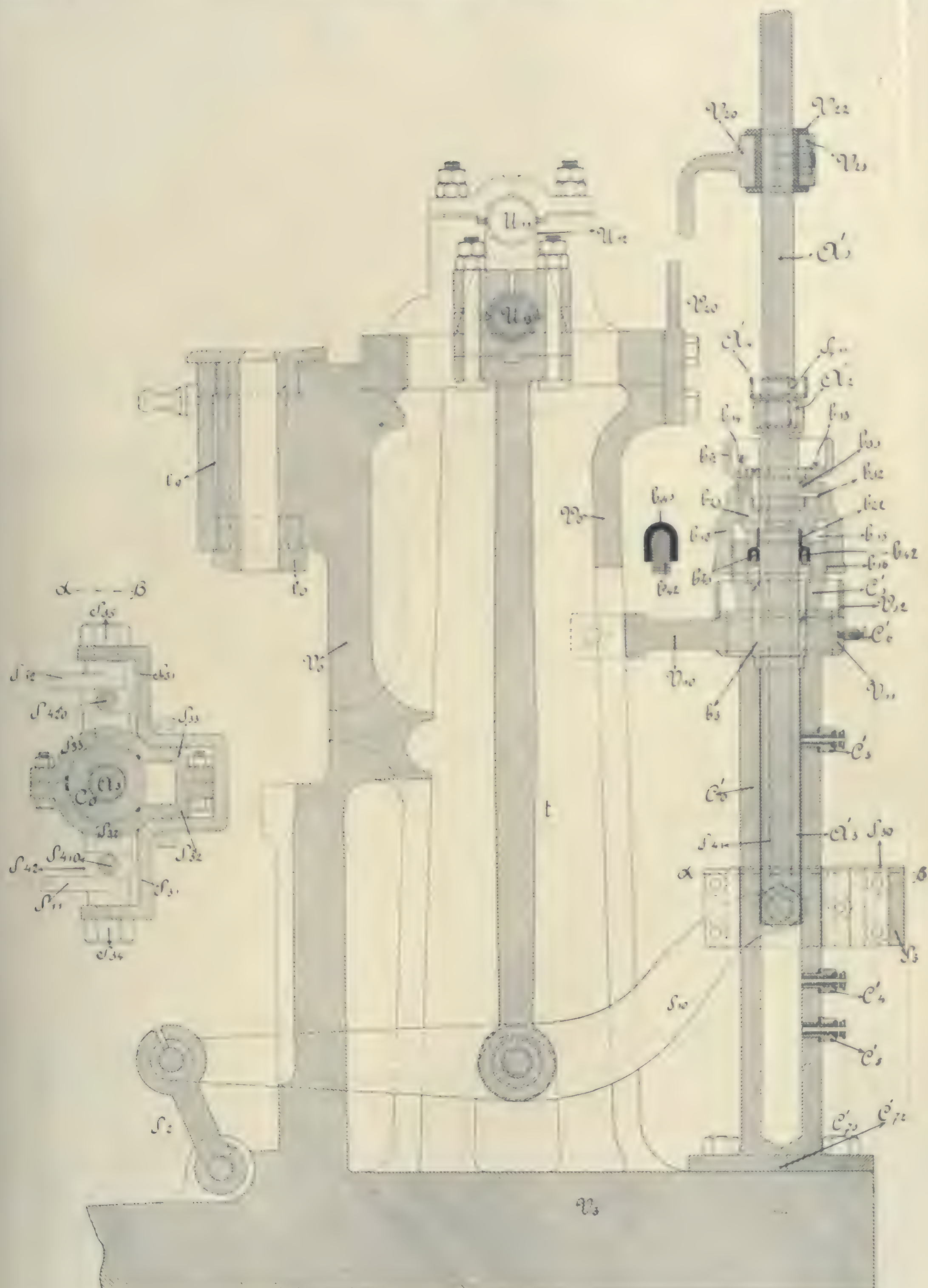
De kraan n_{41} dient om samengeperst gas naar andere toestellen te leiden of ook wel om het aan analysen te onderwerpen.

Om de spanning van het samengeperste gas op den manometer te meten dient de kraan n_{22}. Bij afgesloten kraan k_{21} en l_2 kan

[1]) Ook zijn de scheldraden van met caoutchouc bekleed ijzer of door ijzeren buizen beschermd.

Schaal 1/5

PLAAT IV.



men op den manometer tevens de spanning van de aan n_{14} of n_{13} gekoppelde toestellen meten, of wel bij gesloten kraan n_{22} en geopende l_2 de spanning van het gas in den dom van de pomp. Bijv. om te beoordeelen of de pomp regelmatig werkt (in 't bijzonder bij de bewerkingen II en III).

Door de kraan n_{32} verbindt men de pomp met toebehooren met eene geleiding, die o. a. naar een luchtpomp en naar een open flesch met een in kwik gedompelde veiligheidsbuis voert, de zuiginrichting (zie § 4 *v*). Tevens maakt men van n_{32} gebruik om gas dat onder druk gebracht is, naar de zuigzijde (een gashouder bijv.) terug te laten vloeien (verg. § 4 *v*).

§ 4. Terwijl de tot nog toe beschreven hulpmiddelen als onmiddellijk tot de pomp behoorende kunnen worden beschouwd, hebben wij nu nog na te gaan wat verder noodig is voor de in § 2 en op Pl. III met I, II, III aangeduide bewerkingen.

I. Zuigen van gas uit een ruimte op gewonen of op minder dan atmosferischen druk.

Een voorbeeld daarvan is het veelvuldig voorkomende zuigen uit een gashouder. De zuigbuis g_{71} van de pomp wordt daartoe verbonden aan de door I op Pl. III aangegeven:

v. Zuiginrichting voor gewonen druk. Deze bestaat geheel uit glazen toestellen, waaraan de ijzeren zuigbuis met caoutchouc verbonden is. Door de buis O_6 Pl. III wordt het gas uit den gashouder door watten gefiltreerd genomen; wordt de kraan O_5 gesteld als in de figuur aangegeven, zoo stroomt het gas langs O_{20} en door het buisje O_{21}, waarin glaswol, phosphorzuur anhydride en gesmolten natron, onmiddellijk naar de pomp. Draait men de kraan O_5 180° om, en dit is de gewone stand, zoo doorloopt het gas de in den regel met zuiver zwavelzuur (zie § 2 𝔇. 2) gevulde waschfleschjes O_8. In beide gevallen is de wijde veiligheidsbuis O_7 aangesloten, waarin het kwik bij het luchtledig pompen tot barometerhoogte opstijgt. De dubbele waschfleschjes zijn zoo gebouwd [2]), dat de werking bij tegenovergestelde richting van den gasstroom geheel dezelfde is. Het borrelen van het gas door het zwavelzuur, hetgeen volmaakt helder moet blijven, laat evenals het opstijgen van het kwik in O_7 toe zeer juist te beoordeelen of de zuigklep goed werkt en de pompcylinder goed luchtledig wordt. De pompcylinder wordt gevuld met gas van minderen druk dan die in de toestellen waaruit het toestroomt; men kan rekenen op het opnemen van 100 tot 125 liter normaal gas per uur.

---

[1]) Zie E. C. de Vries Dissertatie. Leiden 1893.

Spatten van zwavelzuur worden in de opvangbolletjes O_{31} en O_{32} opgevangen; de buizen zijn verder zoo gelegd, dat spatten naar de fleschjes terugvloeien; zeer fijne druppeltjes, die mochten worden medegesleept, worden in O_{21} tegengehouden.

Wordt het comprimeeren gestaakt, zoo laat men het nog in den dom e_4 aanwezige gas door de kraan n_{23} langs O_{20} en O_5 naar O_6 terugstroomen.

Het luchtledig pompen van de kwikpomp en toebehooren geschiedt door O_4. Men stelt daarbij de drieweg kraan O_5 zoo, dat de droogfleschjes aan de beide zijden met de luchtpomp in verband staan. Ook tot het luchtledig pompen van de geleiding van de toestellen (gashouder) tot aan O_5 kan van O_7 worden gebruik gemaakt.

II. Overpompen van samengeperst gas uit een ruimte van lageren in een van hoogeren druk.

Als voorbeeld daarvan kiezen wij het overpompen van gas uit een bus in een andere (bijv. uit een nagenoeg ledige in een niet geheel gevulde, wat dikwijls gewenscht is om den druk in de laatste te verhoogen of om de eerste bus beschikbaar te hebben.) Met het oog op deze bewerking is de kamer g_6 zoodanig ingericht, dat zij desnoods den vollen druk van de pomp kan weerstaan. De schematische figuur (Pl. III) wijst met III aan de verbinding langs een hoogdrukkraan q_2 met een windketel q_3, welks spanning op den met q_{42} af te sluiten manometer q_{43} wordt afgelezen. In dezen windketel laat men uit het over te pompen reservoir q_6 door de regelkraan q_5 het gas in den regel zoo toestroomen, dat de spanning in g_6 niet boven 10 atmosferen stijgt. Bij hoogeren begindruk en bij tevens hoogen einddruk zou de pomp te zwaar gaan werken en de pompcylinder warm loopen. In den regel wordt voordat tot het overpompen wordt overgegaan, de pomp en de windketel langs N_{32} en O_4 luchtledig gepompt. Zijn de toestellen aan de zuigzijde voldoende sterk geconstrueerd, zoo kan men een veiligheidsklep aanbrengen, die het gas bij te hoogen druk aan de perszijde naar de zuigzijde terugvoert (verg. § 5 C_{36}). Daar de werking der kwikpomp voortdurend toezicht vordert, mag men echter op manometer en veiligheidsdop voldoende vertrouwen.

III. Samenwerken met een compressor, die gas onder drukking toevoert.

Wat de kwikpomp zelf betreft is dit hetzelfde alsof door q_1 samengeperst gas uit een bus toestroomt, en het ligt voor de hand, dat

er dikwijls van de geschiktheid van mijn compressor voor dit doel partij wordt getrokken. Als voorbeeld daarvan zal ik hier alleen behandelen het geval dat de hulpcompressor geheel er op ingericht is om met de kwikpomp samen te werken, d,w.z. juist zooveel gas op den hoogsten aan de zuigzijde van de kwikpomp toegelaten druk, aanvoert als de laatste opnemen kan. Werd in zulk een compressor de samenpersing ook met kwik tot stand gebracht, dan had men feitelijk een kwikcompressor met twee trappen van druk en tienvoudig vermogen verkregen. Over zulk een werktuig, maar dan samen met een kwikpomp volgens het tegenwoordig model op nog iets grooter schaal, zoude ik gaarne beschikken, ten einde de langgewenschte circulatie van vloeibare waterstof in het cryogeen laboratorium tot stand te brengen. Intusschen behoeven bij vele onderzoekingen de hooge eischen, die dit laatste vraagstuk stelt, niet vervuld te zijn, zonder dat men daarom nog kan overgaan tot het gebruik van een als in Meded. N^0. 51 § 3 voor het samenpersen van groote hoeveelheden zuiver gas ingerichten BROTHERHOOD compressor. Ik heb mij dus voorloopig er mede tevreden gesteld een hulpcompressor te bouwen, die in tegenstelling met den BROTHERHOOD er op berekend is om luchtledig gepompt te worden en in welken het gas door een minimum van glycerine wordt samengeperst. Daardoor kon de hulpcompressor, bestemd om met de kwikpomp te werken, thans in tegenstelling met deze snelloopend (150 omw.) en dus van geringe afmeting en goedkoop zijn. Bij drukkingen tot 10 atmosferen zijn de nadeelen van het gebruikte smeermiddel, in verband met een terstond (onder ϱ) nader te beschrijven droogtoestel, zoo gering, dat ik wel vertrouw met behulp van deze inrichting eerlang vloeibare waterstof te kunnen verkrijgen. De vacuumpomp toch, welke ik daartoe in Med. N^0. 23 § 5 noodig achtte zal spoedig in geregelde werking zijn.

In Pl. III geeft II de verbinding aan wanneer de kwikpomp met den hulpcompressor samen werkt. Op de aangegeven wijze zijn kwikpomp en hulpcompressor geregeld in gebruik bij de zuurstofcirculatie van het cryogeen laboratorium (zie Meded. N^0. 14) [1]). Het gas uit den hulpcompressor strijkt eerst door den

ϱ. *droogtoren voor gas onder hoogen druk.*

Dit is een stalen flesch I (zie Pl. III en Pl. VI, fig. 3. I werd in aanzicht reeds afgebeeld Med. N^0. 51, Pl. II, als D_1), van boven gesloten met een wartel voorzien met platte kanten en overpijp met

---

[1]) Vergel. MATHIAS l.c. Pl. I.

pakking I_1. Ten einde een langzaam stroomen van het gas te waarborgen is de buis zeer wijd genomen. De constructie is op hooger druk (150 atm.) berekend dan die van de droogbuizen behandeld in Med. N°. 51 (§ 3 en fig. 6 Pl. III.)

Het droogmiddel (P_2O_5, ook wel $NaOH$) wordt niet onmiddellijk in deze zware buis gebracht, doch in een dunwandige koperen buis I_4, die in den droogtoren zoo bevestigd wordt, dat het gas zijn weg alleen door het droogmiddel kan nemen. Het luchtledig pompen geschiedt door de pomp zelf, terwijl kraan N_{23} en O_4 gebruikt worden. Is de buis I_4 met de stof door welke men het gas wil laten strijken (in glaswol of uitgegloeid asbest) gevuld, met de zeefjes I_{41} en I_{42} (die met schroefdraad er in bevestigd worden) boven en beneden afgesloten, dan laat men de rand I_{43} rusten op den wand van den droogtoren zelf en schroeft eerst dan den bodem I_{42} door middel van de ribbe I_{45} aan, wat de pakking I_{44} zijdelings doet uitzetten en tegen den wand van I doet sluiten.

De omgebogen buis I_{31} dient om druppeltjes glycerine, die uit den hulpcompressor medegesleept mochten worden, af te scheiden, de kraan I_{32} om deze te verwijderen of den toestel luchtledig te pompen of wel gas uit den toestel te verwijderen (of daarin te brengen).

§ 5. Wij hebben thans nog den

Hulpcompressor zelf te beschrijven volgens de schematische teekening op Pl. III en de detailteekening op Pl. VII, waar ook (fig. 1) een vereenvoudigd aanzicht van den geheelen compressor is gegeven. Hij werd voor mij door de Société Génevoise geconstrueerd. Om ruimte te sparen hangt hij aan den muur (beneden de drijfas (§ 2, γ, einde) met welke ook de kwikpomp gekoppeld wordt).

De plunger F is hol en bevat een koperen buis, door welke water tot afkoeling van den dompelaar en het samengeperste gas wordt geleid, (verg. F_1 en F_2 op Pl. III.) Tot aan en afvoer dienen caoutchoucbuizen, die met den dompelaar mede bewegen en aan het andere uiteinde aan de waterleiding bevestigd zijn.

De pakking E_1 bestaat uit twee manchetten E_{12} en E_{13} als bij de persbuis van de kwikpomp (zie § 3, α). Zij zijn in tegengestelde richting gesteld nl. een op sluiten bij zuigen de andere op sluiten bij persen, en worden opgesloten door het wartelstuk E_3, dat met schroeven tegen het pomplichaam D wordt gedrukt, waarin het tevens glijdend sluit, terwijl het met een rand E_2 er om heen grijpt. De dompelaar wordt beveiligd door houten ringen (verg. § 3, α) en een op brons E_{16} sluitenden hoed E_{15}. De buitenrand E_2 is gevuld met glycerine. In het opsluitstuk bevindt zich een smeerkamer E_4, (Pl. VII fig. 3) waarin glycerine onder druk wordt gebracht. De druk wordt langs

de kraan C_6 (zie fig. 2 en fig. 5 Pl. VII) en de buis G_0 (fig. 2) in het voorraadfleschje uitgeoefend. Van een goede vulling (zonder lucht) overtuigt men zich met behulp van G_{31}. Het uitvloeien van glycerine uit deze kamer wordt verhinderd door een tweede manchet pakking E_{52}, die met den wartel E_{24} en het opsluitstuk E_{53} wordt aangezet. Het vraagstuk een geringe schadelijke ruimte te verkrijgen en zoo weinig mogelijk smeermiddel met het gas in aanraking te brengen, is hier opgelost door den dompelaar zoo zuiver af te draaien, dat hij zuigend in den pompcylinder sluit, en verder den bodem van den pompcylinder bolvormig af te werken en dan met twee platte vlakken (die der kleppen) wigvormig af te snijden. Het geheele bodemstuk C van de pompcylinder kan worden weggenomen, hetgeen het schoonmaken en uitnemen der klepjes gemakkelijk maakt.

Het opgezogen gas, welks spanning op een manovacuummeter B (in verband met C_1) kan worden afgelezen (de hulpcompressor dient bepaaldelijk ook als luchtpomp, bijv. bij circulatie van vloeibare zuurstof verdampende onder lagen druk) komt door de zuigklep C_{21}, (uit de pomp te nemen door C_{24} af te schroeven), die door een veer en stelpen C_{23} beheerscht wordt, in den pompcylinder; het gas wordt dan geperst door de persklep, waarvan de teekening evenals die van de zuigklep wel geen nadere toelichting behoeft, naar de buis H_0, waarin de druk door den manometer wordt aangewezen, en verder langs H_1 naar I. Verband tusschen de zuigruimte achter C_{21} (fig. 4) en de persruimte achter C_5 ontstaat langs de kanalen C_{40} en C_{41} wanneer de veiligheidsklep C_{30} gelicht wordt. Deze veiligheidsklep wordt met een lange veer C_{33} met stelblokje C_{34} en stelpen C_{35} gespannen. De stelpen loopt door de pakkingbus C_{36}, eindigt in een vierkant stuk C_{33}, en wordt met behulp van eene sleutel gesteld op een bepaalden druk. Is dit geschied zoo kan men den hulpcompressor zonder voortdurend toezicht door laten werken onafhankelijk daarvan of de kwikpomp het samengeperste gas kan opnemen of niet.

Voor de Boekerij wordt aangeboden namens den Heer A. A. W. Hubrecht een boekwerk, getiteld: „*The descent of the primates*" New-York 1897. 8°.

(8 Februari 1900.)

ERRATA.

Voor de formules op blz. 193; regel 7 en 8 v. o. lees:

$$\mathfrak{B} = \frac{P - P'}{P_1 - P_1'} = \frac{p - p'}{p_1 - p_1'} \cdot \frac{1 + (p + p')\left(\frac{273}{T}\right)^2\left(a - b\frac{T}{273}\right)}{1 + (p_1 + p_1')\left(\frac{273}{T}\right)^2\left(a_1 - b_1\frac{T}{273}\right)}$$

$$\mathfrak{B} = B\left\{1 + \left(\frac{273}{T}\right)^2\left[(p + p')\left(a - b\frac{T}{273}\right) - (p_1 - p_1')\left(a_1 - b_1\frac{T}{273}\right)\right]\right\}$$

en Tabel I, blz. 194:

x	B	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{B}_1(1-x)+\mathfrak{B}_2 x$	x'
0	1.5328	1.5258		
0.2082	1.3057	1.3019	1.3075	0.2135
0.3000[1])	1.2052	1.2024	1.2112	0.3084
0.4192	1.0826	1.0809	1.0862	0.4243
0.5077	0.9884	0.9877	0.9934	0.5131
0.6498	0.8399	0.8398	0.8444	0.6541
0.7085	0.7799	0.7802	0.7828	0.7110
1	0.4765	0.4771		

Blz. 352 eerste formule al. 3 en 4 staat:

$$+\left\{M_{z1}\cos.\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2}\sin.\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\}\frac{xz}{r^2} +$$

$$+\left\{\right. \text{enz.}$$

moet zijn:

$$+\left\{M_{z1}\cos.\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2}\sin.\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\}\frac{xz}{r^2} -$$

$$-\left\{\right. \text{enz.}$$

tweede formule staat:

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{2\pi}{TV}\right)^2 \delta \sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\left\{\left(\frac{y^2+z^2}{r^2}\right) + \text{enz.}\right.}$$

moet zijn:

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{2\pi}{TV}\right)^2 \delta \sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\left\{\left(\frac{y^2+z^2}{r^2}\right)^2 + \text{enz.}\right.}$$

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 24 Februari 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.
Secretaris (waarn^{d}.): de Heer D. J. Korteweg.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Secretaris heeft bericht gezonden dat hij door ongesteldheid verhinderd is de vergadering bij te wonen. De Voorzitter verzoekt den Heer Korteweg het Secretariaat te willen waarnemen.

Naar aanleiding van de voorgelezen notulen herhaalt de Voorzitter de vraag of ook een der medische leden geneigd is de Akademie te vertegenwoordigen op het Medisch Congres dat op 29 Augustus 1900 te Parijs zal worden gehouden. De Heer Stokvis verklaart zich bereid deze vertegenwoordiging op zich te nemen.

Ingekomen zijn:

1°. Brief van de University te Cambridge, ter begeleiding van een bronzen medaille, geslagen ter gelegenheid van het Jubilee van Prof. G. G. STOKES. Wordt besloten daarvoor eene dankbetuiging te doen toekomen.

2°. Circulaire van de Commissie voor het Congrès international de Botanique générale, te Parijs te houden van 1—10 Oct. 1900. Wordt voor kennisgeving aangenomen.

3°. Circulaire van de R. Accademia dei Lincei te Rome, kennis gevende van het overlijden van Prof. E. BELTRAMI, Voorzitter dier Akademie. Zal met een brief van rouwbeklag worden beantwoord.

4°. Schrijven van de kön. Akademie der Wissenschaften te Berlijn, meldende dat er door haar en verschillende andere Akademiën eene „Internationale Association der Akademien" is opgericht, waarvan de statuten worden toegezonden, en tot welke ook de Nederlandsche Akademie van Wetenschappen verzocht wordt toe te treden.

De Voorzitter zegt, dat hoewel deze zaak, alvorens eene beslissing zal kunnen genomen worden, vooraf door het Bestuur zal moeten worden besproken, hij toch gaarne thans reeds gelegenheid aan de Leden der Afdeeling wil geven, hun gevoelen uit te spreken.

De Heer STOKVIS zegt dat het hem in hooge mate wenschelijk voorkomt toe te treden. De Vergadering ondersteunt met applaus deze opmerking van den Heer STOKVIS.

Voorlezing wordt gedaan van den door de Commissie in de Nederlandsche taal opgestelden gelukwensch voor de kön. preuss. Akademie der Wissenschaften. De Voorzitter geeft daarbij de redenen aan, waarom de Commissie meent dat het noodig noch gewenscht is bij deze gelegenheid van eene andere dan de Nederlandsche taal gebruik te maken.

Meteorologie. — De Heer KAMERLINGH ONNES brengt, ook namens den Heer MARTIN, het volgende verslag uit over een schrijven van de Commissie *„für internationale Erdbebenforschung"*.

Prof. GERLAND deelt in zijn brief mede, dat zich een permanente Commissie voor het internationaal onderzoek der aardbevingen met voorbehoud van het recht van coöptatie heeft gevormd tengevolge van de oproeping uitgegaan van hem en van een aantal Duitsche geleerden om te vormen eene Internationale Seismologische Gesellschaft.

Hij wijst er op, dat in de Nederl. Koloniën in den O.-Ind. Archipel

dikwijls aardbevingen voorkomen, dat deze koloniën dus van bijzonder belang zijn voor de studie der seismische verschijnselen, en stelt in het licht, dat te Batavia door Dr. J. P. v. d. Stok, waarnemingen van groot belang zijn verricht en voorbereid; eindelijk wordt in een der Bijlagen, de tot de geographische Gesellschaft gerichte „Aufruf" van de waarnemingen te Batavia gezegd „es ist ein dringendes Bedürfniss der Wissenschaft dass nach Einrichtung der genügenden Anzahl von Stationen die Beobachtungen aller derselben veröffentlicht werden, etwa in der Art wie dies so vortrefflich von Dr. Figee und D. Onnen für den wichtigen und nicht leicht zugänglichen Indischen Archipel geschieht."

In overeenstemming met dit alles is de verdere mededeeling van Prof. Gerland, dat onder de geleerden, die door het Permanent Comité zijn gecoöpteerd ook Dr. J. P. v. d. Stok behoort.

Wij achten het in hooge mate wenschelijk, dat Dr. v. d. Stok als de aangewezen Nederlandsche seismoloog deelneemt aan de vergaderingen van dit Permanent Comité. Zijne tegenwoordigheid daar, waar zooveel vragen ter sprake zullen komen, welke voor de seismologie van belang zijn en alleen door gemeenschappelijk overleg kunnen worden opgelost, waar zooveel zal worden voorbereid, dat slechts door samenwerking tot stand kan komen, is bepaald noodig opdat Nederland vruchtdragend blijft medewerken niet alleen, maar ook zijne, blijkens het vorige, hooge plaats blijft handhaven.

Ten einde deze deelneming te verzekeren adviseeren wij dus, dat de Akademie zich naar aanleiding van den brief van Prof. Gerland wende tot ZExc. den Minister van Koloniën, onder wiens Departement het volgen en bestudeeren der aardbevingen ressorteert, en aan ZExc. mededeele, dat zij het van het hoogste belang acht voor dien tak van dienst en derhalve verzoekt, dat Dr. v. d. Stok in de gelegenheid worde gesteld de vergaderingen der Permanente Commissie voor het internationaal onderzoek der aardbevingen bij te wonen en dat hem de daaraan verbonden reis- en verblijfkosten worden vergoed.

Daar het niet op den weg der Akademie ligt, lid te worden van eene Vereeniging als in dit geval de Seismologische Sozietät, kan aan het verlangen door Prof. Gerland in zijn brief uitgesproken om een gedelegeerde te benoemen, die tot de leiding der Vereeniging zou medewerken, uit den aard der zaak in dien vorm niet worden voldaan. Doch wij meenen dat de Akademie den Heer v. d. Stok zou kunnen verzoeken haar wel verslag over het in de vergadering der Permanente Commissie betreffende daar ter sprake gebrachte wetenschappelijke vraagpunten behandelde te willen uitbrengen, welk

verslag de Akademie in staat zal stellen te beoordeelen, wat door haar verder zal kunnen worden gedaan ter bevordering van het, in het bijzonder voor onze Koloniën zoo hoogst belangrijke, seismische onderzoek.

H. KAMERLINGH ONNES.
K. MARTIN.

Goedgekeurd wordt de conclusie van het uitgebrachte verslag, daartoe strekkende dat de afdeeling zich zal wenden tot den Minister van Koloniën onder mededeeling dat zij het van het hoogste belang acht dat Dr. VAN DER STOK, door wien te Batavia seismologische waarnemingen van veel beteekenis zijn verricht en voorbereid, in de gelegenheid gesteld worde de vergaderingen der Permanente Commissie voor het internationaal onderzoek der waarnemingen bij te wonen en aan de beraadslagingen deel te nemen.

Anatomie. — De Heer VAN WIJHE doet eene mededeeling, getiteld: *„Eene eenvoudige en snelle bereidingswijze van neutraal Pikrokarmijn."*

Het zal ongetwijfeld velen onnoodige moeite toeschijnen, de talrijke voorschriften ter bereiding van pikrokarmijn nog met een te willen vermeerderen. De meeste onderzoekers, die het gebruiken, zullen tevreden zijn met een der bekende bereidingswijzen, die zij gewoon zijn te volgen en zoo ging het ook mij, totdat mij ongeveer een jaar geleden de kleurstof in den steek liet. Dit geschiedde bij de studie van jong embryonaal weefsel, dat door osmiumzuur zwart gekleurd en vervolgens gebleekt was.

De gewone middelen om kernen te kleuren: haematoxyline, aluinkarmijn en verschillende aniline-kleurstoffen leverden slechts eene diffuse kleuring op, terwijl enkel na een verblijf van circa 14 dagen in pikrokarmijn de kernen te voorschijn traden.

Nu was echter het protoplasma der cellen verdwenen; het moest in het alkalische pikrokarmijn opgelost zijn en het lag dus voor de hand eene neutrale oplossing dezer kleurstof te nemen. Ik beproefde verschillende voorschriften, doch het gelukte mij niet eene neutrale oplossing te vinden: Een vochtig rood lakmoespapier, in de flesch boven de vloeistof opgehangen, was na eenige uren blauw gekleurd.

PAUL MAYER, in zijn artikel „Ueber Pikrocarmin" [1]), zegt zelfs

---

[1]) PAUL MAYER, „Ueber Pikrocarmin", Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik, Bd. 14, 1897.

niet te gelooven, dat „Carmin in einer ganz neutralen Flüssigkeit, die noch dazu eine relativ grosse Menge pikrinsauren Salzes enthält, gelöst bleiben kann," (l. c. p. 19). Hij onderzocht pikrokarmijn van het anatomisch laboratorium te München en van het Collège de France, verder vloeibare en vaste soorten van GRÜBLER en verschillende vaste soorten van MERCK.

Het pikrokarmijn is eene oplossing van twee vaste stoffen: ammoniumpikraat en ammoniumkarmijn — de ontdekker RANVIER meende, dat het eene chemische verbinding zou zijn, maar dit is eene assertio gratuita — en nu is het, afgezien van de alkalische reactie, een gebrek van de meeste voorschriften, dat zij de verhouding dezer bestanddeelen niet kunnen aangeven en aan de wisselvalligheden van het toeval overlaten.

Dit is het geval met alle recepten, waarbij de werking der bakteriën uit de lucht wordt te hulp geroepen, zooals bij de methode, die in het Collège de France [1]) gevolgd wordt, terwijl de bereiding dan bovendien verscheidene maanden duurt en men gevaar loopt, gelijk mij bij ondervinding gebleken is, een geheel onbruikbaar product te krijgen.

Wegens de opgenoemde en andere bezwaren zegt PAUL MAYER bij het slot van zijn artikel (l. c. p. 28): „Das Facit wäre also: das Pikrocarmin gehört zu den Färbmitteln, die eine bewegte Vergangenheit hinter sich haben, und von denen man möglichst wenig Aufhebens mehr machen sollte."

Het pikrokarmijn kan echter nog niet als eene verouderde kleurstof in de mikroskopische techniek beschouwd worden en het is mij gelukt op eenvoudige wijze eene vloeistof te bereiden, die praktisch neutraal mag heeten, terwijl zij bekende hoeveelheden ammoniumpikraat en ammoniumkarmijn bevat. De methode kan ten deele beschouwd worden als eene modificatie en vereenvoudiging van het voorschrift van HOYER; [2]) zij luidt als volgt:

Neem 25 c.c. [3]) eener oude, sterke [4]) oplossing van karmijn in

[1]) Zie: A. BOLLES LEE, The Microtomist's Vademecum, fourth Edition, 1896, p. 153.

[2]) HOYER, Beiträge zur histologischen Technik, Biologisches Centralblatt, Bd. 2, 1882. Het eenigszins omslachtige voorschrift van HOYER volgende, gelukte het mij niet een in water geheel oplosbaar poeder te verkrijgen. Ook gaat hierbij veel karmijn verloren. Het „Pikrocarmin nach HOYER" van GRÜBLER moet, volgens de prijslijst, met behulp van ammoniak opgelost worden en was voor mijn doel dus onbruikbaar.

[3]) Deze en andere hoeveelheden zijn natuurlijk willekeurig; de opgave geschiedt voor het gemak van dengene, die het voorschrift mocht wenschen te volgen.

[4]) Aanvankelijk loste ik 30 gram karmijn op in 100 c.c. onverdunde ammonia van circa 10 pCt. Later bleek mij, dat het karmijn beter oplost in ammonia, die met het dubbele volumen gedestilleerd water verdund is.

ammonia en schenk die met dunnen straal in 100 c.c. sterken alcohol (van circa 96 pCt.); er vormt zich nu een volumineus praecipitaat van ammoniumkarmijn. Filtreer na een half uur of langer, [1]) wasch het praecipitaat op het filtrum met 100 c.c. sterken alcohol en droog het gedurende 24 uren in een thermostaat bij 40—45° C. Was de oplossing oud genoeg, dan krijgt men nu eene donkerroode, bijna zwarte, brokkelige massa, die gemakkelijk fijn te wrijven is tot poeder, dat volkomen en helder oplosbaar is in gedestilleerd water of ammoniumpikraat van willekeurige sterkte. Voegt men pikrinezuur aan de oplossing toe, dan ontstaat direct een neerslag; het ammoniumpikraat mag dus geen vrij pikrinezuur bevatten, gelijk het geval was bij eene hoeveelheid, die ik van MERCK [2]) ontving.

De verhouding van ammoniumkarmijn en ammoniumpikraat, die mij bij de kleuring in den regel het gunstigst scheen, was als 1 : 2 en om nu eene vloeistof te verkrijgen, ook eenigermate in staat weefsels te fixeeren, gelijk dit wel van pikrokarmijn verlangd wordt, nam ik eene 1 pCt. oplossing van ammoniumpikraat — d. i. eene bijna geconcentreerde [3]) — en voegde daaraan toe $1/2$ pCt. ammoniumkarmijn.

De oplossing was echter niet neutraal, hoewel de beide ingrediënten volkomen droog waren. Al werden zij een week lang bij 45° gedroogd, toch werd een vochtig rood lakmoespapier, in de flesch boven de vloeistof opgehangen, na eenigen tijd blauw. Vermoedelijk hielden de droge poeders nog vrij ammoniak vast. Om dit te verdrijven, werd de oplossing in een glazen kolfje zoolang gekookt, tot een rood lakmoespapier in den stoom niet meer blauw werd. Dit was na een kwartier of een half uur kokens het geval. Na bekoeling vertoonde de vloeistof eene geringe troebeling, die door haar te filtreeren

---

[1]) Het filtraat wordt weggeworpen. Wanneer men het indampt, verkrijgt men eene taaie, roode stof, die als ze volkomen droog is, eene samenhangende, harde massa vormt, welke zoowel in alcohol als water oplosbaar is. De waterige oplossing geeft geen neerslag meer met alcohol.

Op gelijke wijze blijkt, dat de oplossing van *karmijnzuur* in ammonia uit twee soorten ammoniumcarminaat bestaat, waarvan de eene door sterken alcohol gepraecipiteerd wordt, de andere niet.

[2]) Eene hoeveelheid, die GRÜBLER mij zond, was daarentegen uitstekend. Men kan zich het ammoniumpikraat overigens gemakkelijk zelf bereiden: Men losse b. v. 9 gram pikrinezuur op in 100 c. c. alcohol van circa 96 pCt., voege hieraan toe 15 c. c. ammonia en dampe in op den thermostaat bij circa 60°.

[3]) In den winter zetten zich krystallen af uit de 1 pCt oplossing van ammoniumpikraat.

Om in de kleurstof het uitkrystalliseeren in den winter te beletten, kan men haar verdunnen met het halve volumen gedestilleerd water.

gemakkelijk te verdrijven was. Het volumenverlies werd met gedestilleerd water aangevuld.

De kleurstof was nu gereed; om haar voor schimmel te bewaren, moest er een antisepticum aan toegevoegd worden, waartoe 1 pCt. chloral, door HOYER aanbevolen, zeer geschikt bleek.

Dit pikrokarmijn [1]) is praktisch neutraal, want een vochtig rood lakmoespapier, in de gesloten flesch boven den vloeistofspiegel opgehangen, was na vier maanden nog niet blauw gekleurd. De kleurstof [2]) bevat $^1/_2$ pCt. ammoniumkarmijn en 1 pCt. ammoniumpikraat, want het gewichtsverlies ten gevolge van de troebeling na het koken is zoo gering, dat het niet in aanmerking kan komen. De bereiding is binnen twee dagen afgeloopen; indien men haast heeft, kan men ook in een enkelen dag gereed zijn; men slaat dan het drogen over en kan na eene voorafgaande proef de hoeveelheid berekenen, die men van het vochtige praecipitaat moet nemen. De geringe hoeveelheid alcohol, die dit bevat, hindert niet en wordt bovendien door het koken verdreven.

Een bezwaar bij deze methode is, dat men uit moet gaan van eene *oude* karmijnoplossing in ammonia. De door mij gebruikte was twee jaren oud. Versche oplossingen en ook zulke, die reeds een half jaar oud waren, leverden inplaats van een zwart een meer of minder helder rood ammoniumkarmijnpoeder, dat slechts gedeeltelijk en troebel in water oplosbaar was.

De karmijnoplossing moet dus „rijpen"; hoe lang heb ik niet kunnen bepalen, maar twee jaren is niet te veel. De vraag is nu, waarin dit rijpen bestaat en of men het niet terstond kan doen plaats vinden. Het is bekend, dat eene rijpe oplossing (waaruit men de overmaat van ammoniak zooveel mogelijk heeft laten verdampen) de weefsels beter kleurt dan eene versche en vrij algemeen, o. a. door GIERKE [3]), wordt dit toegeschreven aan de vorming van koolzure ammonia, waarbij het koolzuur uit de lucht zou worden opgenomen. Het kan wel niet betwijfeld worden, dat deze opname geschiedt en in de hoop, dat het genoemde zout de rijping zoude veroorzaken, voegde ik 10 pCt. ammoniumcarbonaat aan de oplossing toe. Echter zonder het gewenschte resultaat, ook nadat de oplossing eenige maanden oud was.

---

[1]) Het is verkrijgbaar bij de firma Dr. G. GRÜBLER te Leipzig.

[2]) Een druppel der kleurstof geeft op filtreerpapier na het indrogen een bruin-gele vlek met rooden rand. Deze rand is bij de gekookte vloeistof veel breeder dan bij de ongekookte.

[3]) H. GIERKE, Färberei zu mikroskopischen Zwecken, 1885, p. 14 en 15.

Toen stelde ik mij de vraag, of het karmijn misschien zuurstof uit de lucht opneemt, derhalve geoxydeerd zoude moeten worden, en dit bleek het geval te zijn.

Voegt men bijeen:

10 gram karmijnpoeder,

10 c. c. ammonia,

20 c. c. waterstofsuperoxyde,

laat men dit mengsel in een glazen kolfje even koken en koelt men vervolgens af (b. v. door het kolfje op water in een half gevuld cylinderglas te laten drijven) dan heeft men in een paar minuten eene rijpe karmijnoplossing, die op boven beschreven wijze behandeld ruim 9 gram [1]) bijna zwart ammoniumkarmijn oplevert, dat geheel — soms met een geringe troebeling — in water oplosbaar is.

In plaats van met waterstofsuperoxyde kan men ook koken met eene gelijke hoeveelheid eener 1 pCt. oplossing van kaliumpermanganaat, evenwel schijnt in dit geval de oxydatie licht te ver te gaan.

Natuurkunde. — De Heer W. H. Julius doet eene mededeeling getiteld: „*Verschijnselen op de zon, beschouwd in verband met anomale dispersie van het licht.*"

Alleen voor volmaakt homogene middenstoffen geldt de regel, dat de voortplanting van het licht in elke richting rechtlijnig is. Ziet men zich door verschillende overwegingen genoodzaakt aan te nemen, dat zonnestralen op hun weg ruimten doordringen, waar de middenstof ongelijkmatig van dichtheid of verschillend van samenstelling is, dan zijn de stralen gekromd en men verliest allen grond voor de onderstelling, dat het waargenomen licht afkomstig zou zijn van voorwerpen, aanwezig in de richting der gezichtslijn.

Hoewel nu niemand twijfelt aan de ongelijkmatigheid der stofverdeeling in en nabij de zon, toch heeft men in de theorieën omtrent dit hemellichaam geen of althans veel te weinig rekening gehouden met de straalbreking.

De wetten der gekromde lichtstralen waren, vooral door de studie

[1]) Mits men van werkelijk droog karmijn is uitgegaan. Het karmijn uit den handel bevat dikwijls 10 pCt. en meer water, hoewel het schijnbaar droog is.

der breking in de atmosfeer der aarde, reeds lang bekend [1]), maar de eerste belangrijke poging om den invloed te onderzoeken, dien de straalbreking in de zon zelve moet hebben uitgeoefend op den loop der stralen, welke ons oog bereiken en dus op het optische beeld, dat wij van haar te zien krijgen, hebben wij te danken aan Dr. A. SCHMIDT. Zijne verhandeling „Die Strahlenbrechung auf der Sonne; ein geometrischer Beitrag zur Sonnenphysik" [2]) leidt tot hoogst merkwaardige uitkomsten en maakt het in ieder geval noodzakelijk, de bestaande zonnetheorieën uit dit oogpunt aan eene gestrenge kritiek te onderwerpen.

Wanneer eenmaal toegegeven is, dat wij met de straalbreking in de atmosfeer der zon rekening dienen te houden, mogen ook niet uit het oog worden verloren de gevallen, waarin de brekingsindex buitengewoon groot of buitengewoon klein kan worden, d. w. z. wij moeten het verschijnsel der anomale dispersie in aanmerking nemen.

Ik wensch te doen zien, welk een belangrijke rol de anomale dispersie kan spelen in het veroorzaken van tal van bijzonderheden, die aan den rand der zon en in de vlekken zijn waargenomen.

Het is niet moeilijk zich ervan te overtuigen, dat de brekingsindex van natriumdamp voor lichtsoorten, wier golflengte van die der *D*-lijnen slechts weinig verschilt, zeer sterk afwijkt van den index voor de overige stralen van 't spectrum.

H. BECQUEREL bezigde (*C. R.* 127, p. 399 en 128 p. 145) om het verschijnsel te bestudeeren de methode der gekruiste prisma's van KUNDT, in eenigszins gewijzigden vorm. Het beeld van den krater van een booglicht werd ontworpen op een horizontale spleet, geplaatst in het brandpunt van een collimatorlens. De evenwijdige lichtbundel ging vervolgens door een natriumvlam, waaraan BECQUEREL de gedaante van een prisma met horizontale brekende ribbe had weten te geven en werd dan door een kijkerlens vereenigd tot een horizontaal spleetbeeld, juist vallend op de vertikale spleet van een spectroscoop met vrij groote dispersie. Als de natriumvlam niet aanwezig was, zag men in den spectroscoop een continu spectrum, waarvan de hoogte natuurlijk afhing van de breedte der horizontale spleet. Werd de vlam op haar plaats gebracht en droeg men zorg den evenwijdigen stralenbundel te begrenzen door een gemakkelijk in te stellen diaphragma, op zoodanige wijze, dat in de kijker-

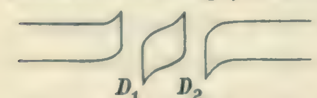
---

[1]) Een opgaaf van literatuur over dit onderwerp vindt men o. a. in eene verhandeling van O. WIENER, Wied. Ann. 49 p. 105—149, 1893.

[2]) Stuttgart, Verlag von J. B. METZLER. 1891.

lens slechts kon indringen licht, dat door een behoorlijk prismatisch deel der vlam was gegaan, dan toonde het sprectrum duidelijk de anomale dispersie. Ter weerszijden van elke der beide donkere natriumlijnen was de oorspronkelijk horizontale spectrumband sterk gekromd, en wel in dien zin, dat voor stralen met golflengten, een weinig *grooter* dan λ_{D_1} of λ_{D_2}, de natriumdamp een brekingsindex bleek te bezitten, die snel *toe*nam, naarmate men het absorptiegebied naderde; terwijl voor stralen met golflengten, een weinig *kleiner* dan λ_{D_1} of λ_{D_2}, de brekingsindex bij nadering van de absorptielijnen snel *af*nam. Het bedrag der anomale dispersie was nabij D_2 grooter dan nabij D_1.

Toen ik deze proef herhaalde vond ik alles in hoofdzaak bevestigd, doch kon bovendien in het verschijnsel een bijzonderheid constateeren, waarvan BECQUEREL geen melding maakt en die ook niet is uitgedrukt in de afbeeldingen welke zijn opstel vergezellen. BECQUEREL zegt, dat bij het inbrengen van de vlam, wanneer deze rijk is aan natrium, de lijnen D_1 en D_2 als donkere, breede banden verschijnen en dat ter weerszijde van iederen band het spectrum vervormd is. Volgens zijne teekeningen (zie fig. 1 en 2) heeft deze vervorming alléén betrekking op licht, dat *buiten* het gebied der banden gelegen is; de stralensoorten die *binnen* dat gebied, dus in de meer onmiddellijke omgeving der *D*-lijnen, thuis behooren, ontbreken geheel. Fig. 1 heeft betrekking op een prismatisch deel der vlam met de ribbe naar boven gekeerd, fig. 2 op een prismatisch deel met de ribbe naar beneden gewend. In beide gevallen is voorgesteld hetgeen men in den kijker zag, dus een omgekeerd beeld.



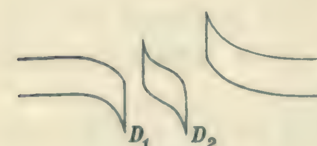


Fig. 1 en 2.

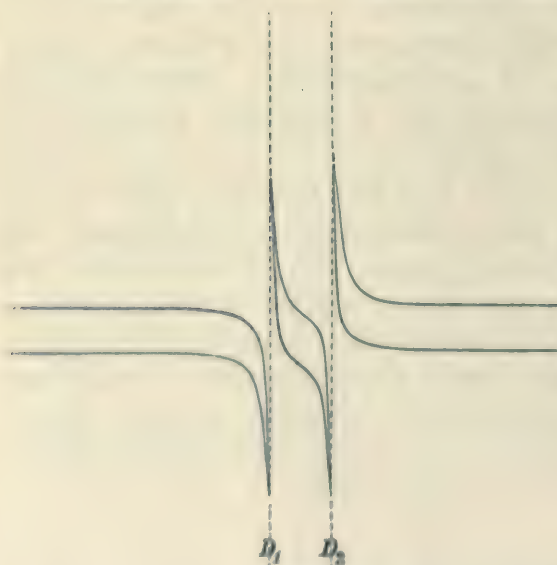


Fig. 3.

Aan mij heeft zich daarentegen het verschijnsel vertoond in de gedaante van fig. 3. De stippellijnen

duiden de plaatsen van D_1 en D_2 aan. Snijdt men aan het electrische licht den toegang af door een scherm tusschen de vlam en de horizontale spleet te brengen, dan zijn op deze plaatsen de D-lijnen als twee zwak lichtende, scherp begrensde spleetbeelden te herkennen. Het licht is zwak, daar de vlam zich op ruim 70 cM. afstand van de vertikale spleet bevindt en haar straling bijna geheel onderschept wordt door het verstelbare diaphragma, dat slechts een bundel van ongeveer 0.2 cM^2. doorsnede tot de kijkerlens toelaat.

Geeft men thans aan het koolspitsenlicht gelegenheid om de vlam te doordringen, dan verschijnt het spectrum van fig. 3 met zoo groote intensiteit, dat in 't midden van de donkere banden de lichte natriumlijnen niet te onderscheiden zijn. Boven en onder in het gezichtsveld daarentegen kan men deze nog waarnemen *als voortzettingen van de vier heldere lichtpijlen*, welke uit het horizontale spectrum als 't ware in de duisternis worden uitgezonden.

Door herhaaldelijk het hoofdlicht te onderscheppen en weer toe te laten, heb ik mij er van overtuigd dat, bij de gebruikte dispersie, het sterke pijllicht inderdaad geleidelijk in het zwakke licht van de emissielijnen overgaat, zoowel wat betreft de intensiteit als de plaats in het spectrum. Als spectroscoop werd gebezigd een toestel met 4 of met 6 flintglasprisma's van 60° of ook een vlak buigingsrooster van ROWLAND met 47000 lijnen, waarvan het eene eerste spectrum door buitengewone lichtsterkte uitmuntte. Het dradenkruis van een oculairmicrometer (waarvan 65 deelstrepen met den afstand der D-lijnen in het eerste buigingsspectrum correspondeerden) werd herhaaldelijk ingesteld op het uiterste, nog goed zichtbare gedeelte van zulk een pijl, terwijl de natriumlijnen der vlam bijna niet te zien waren. Daarna nam ik het bij de vlam geplaatste diaphragma weg en onderschepte het hoofdlicht, zoodat nu de natriumlijnen duidelijk verschenen, en stelde een aantal malen op de emissielijn in. De gemiddelden der twee waarnemingsreeksen weken minder dan 1 deelstreep van elkander af; de pijl naderde dus de D-lijn tot op een afstand van *hoogstens* 0.01 $\mu\mu$.

Uit de opgaven van BECQUEREL (C. R. 128, p. 146) kan worden afgeleid, dat de meest afgeweken deelen der pijlen, waarop bij zijn proeven nog een instelling mogelijk was, zich op een afstand van de D-lijnen bevonden, die gemiddeld meer dan 0.1 $\mu\mu$ bedroeg.

Waaraan dit verschil in uitkomst moet worden toegeschreven, is mij niet geheel duidelijk; misschien bevatte de vlam van BECQUEREL veel meer natrium dan de mijne; maar in ieder geval was dit niet noodig geweest voor het tot stand komen van eene sterke anomale dispersie.

De volgende proef toonde mij op zeer overtuigende wijze hoe smal het eigenlijke absorptiegebied, bij elke der natriumlijnen behoorende, slechts was. Een lens van 5 dioptrieën werd geplaatst tusschen de kijkerlens en de vertikale spleet, zóó, dat zich op deze laatste niet meer het beeld van de horizontale spleet, doch het beeld van het gebezigde prismatische deel der natriumvlam afteekende. In dat beeld moesten dus alle stralen, die de vlam hadden doordrongen en in verschillende richtingen waren gebroken, wederom vereenigd zijn. De absorptielijnen waren nu inderdaad uiterst smal; zij werden door de emissielijnen op sommige plaatsen bijna geheel overdekt.

Nam men de lens van 5 dioptrieën weg, dan vertoonden zich terstond weer de lichtpijlen boven en onder de vrij breede donkere banden in het vervormde spectrum.

Het blijkt derhalve uit onze waarnemingen, dat ondanks de aanzienlijke breedte der donkere banden in het hoofdspectrum, het daar thuisbehoorende licht toch maar in zeer geringe mate door de natriumvlam geabsorbeerd is geworden. De vlam heeft bijna alle lichtsoorten doorgelaten, tot zelfs die, waarvan de golflengte van die der D-lijnen nauwelijks merkbaar verschilde; doch zij heeft deze stralensoorten veel sterker van den rechten weg doen afwijken dan de overige deelen van het spectrum, welke ver van de absorptielijnen verwijderd zijn.

Wij hebben dus hier met een geval te doen, waarin het absorptiespectrum van een damp breede donkere banden vertoont, die den naam van absorptiebanden *niet* verdienen. De bijzondere inrichting van de proef stelde in staat te zien, waar het licht gebleven was, dat rondom de natriumlijnen ontbrak; maar als door de eene of andere oorzaak dit abnormaal gebroken licht niet in het gezichtsveld van den spectroscoop terecht gekomen ware, zou men de breede banden allicht geheel aan absorptie hebben toegeschreven. Niet altijd heeft men bij het bestudeeren der absorptiespectra van gassen en dampen aan de absorbeerende laag den eisch gesteld, dat zij overal dezelfde dichtheid moest bezitten en nergens als prisma mocht werken. Het zou zeer de moeite waard zijn eens te onderzoeken in hoeverre de anormale dispersie van invloed geweest kan zijn in de gevallen, waarin men verbreeding en ook omkeering van absorptielijnen heeft waargenomen.

Bij mijne opstelling waren de absorptielijnen smal, wanneer het hoofdlicht door een vrij gelijkmatig en *niet* prismatisch deel der vlam was gegaan.

De beschreven inrichting der proef biedt geen geschikte gelegenheid aan tot het verkrijgen van eenigszins vertrouwbare getallen

voor de brekingsindices. Een betere methode om daartoe te geraken is in onderzoek; voorloopig kan alleen gezegd worden, dat de afwijking der stralen wier golflengte zeer nabij λ_{D_1} en λ_{D_2} kwam, *minstens* 6 à 8 maal zoo groot was als die, welke de meer verwijderde deelen van het spectrum in de prismatische vlam ondergingen.

BECQUEREL geeft op, dat de index voor golven grooter dan λ_{D_1} en dan λ_{D_2} tot 1.0009 kan stijgen; voor golven aan den anderen kant der absorptielijnen daalt de index aanmerkelijk beneden de eenheid.

De lijn D_2 geeft in sterkere mate dan D_1 aanleiding tot het ontstaan van brekingsindices kleiner dan 1 [1]); de zeer *groote* indices vindt men bij D_1 en D_2 nagenoeg gelijk vertegenwoordigd.

Uit het bovenstaande volgt dus:

1°. Wanneer licht uitgaande van een bron, die een continu spectrum geeft, een ruimte doorloopt, waarin natriumdamp ongelijkmatig verdeeld is, zullen de stralen uit de omgeving der D-lijnen veel sterker dan alle overige van richting veranderen. In de hoogste mate geldt dit voor die lichtsoorten, wier golflengte zoo weinig van λ_{D_1} en λ_{D_2} verschilt, dat zij van het natriumlicht nauwelijks te onderscheiden zijn. Uit zwak lichtenden natriumdamp kan dus in een richting, afwijkende van die der daarop invallende sterke straling, vrij sterk licht schijnen te komen, dat bedriegelijk veel gelijkt op natriumlicht en dat toch aan een andere lichtbron zijn oorsprong dankt.

2°. Onderzoekt men het licht, dat de met natriumdamp gevulde ruimte ten naastenbij rechtlijnig doordrongen heeft, spectroscopisch, dan kunnen ter plaatse van de D-lijnen breede donkere banden gevonden worden tengevolge van de omstandigheid, dat het aldaar thuis behoorende licht grootendeels terzijde uitgeweken is en de spleet van den spectroscoop niet bereikt.

Van deze beide gevolgtrekkingen zullen wij de eerste toepassen op verschijnselen uit de omgeving der zonneschijf, de tweede op enkele bijzonderheden, die de zonnevlekken ons te zien geven.

De boog ZZ' moge een deel van den zonnerand aanduiden; in de richting van O op grooten afstand bevinde zich de waarnemer. Men kan zich nu naar willekeur voorstellen, dat ZZ' de grens van de fotosfeer is, of wel dat zich aldaar de kritische sfeer bevindt, die in de zonnetheorie van A. SCHMIDT zulk een belangrijke plaats inneemt. In ieder geval zal een lichtstraal, die in eenig punt A het oppervlak onder een hoek van bijna 90° met de normaal verlaat, het punt O bereiken langs een baan waarvan de kromming steeds ver-

---

[1]) In de houtsnede Fig. 3, p. 512, is de bovenste pijl bij D_2 in vergelijking met die bij D_1 nog een weinig te kort uitgevallen.

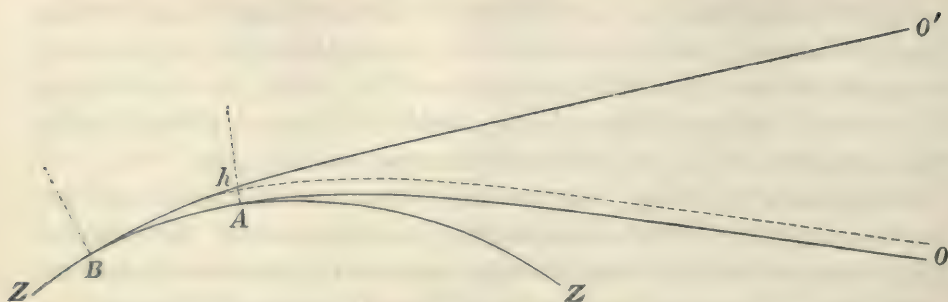


Fig. 4.

mindert, wanneer wij aannemen, dat de dichtheid der zonneatmosfeer in de richting der normalen van het oppervlak geleidelijk kleiner wordt. Een straal die onder gelijke omstandigheden van B uitgaat, volgt den weg BO' en komt dus niet in O terecht; voor den waarnemer in O is A nog juist binnen den rand der zonneschijf gelegen; licht van B is voor hem onzichtbaar.

Kleine ongelijkmatigheden in de dichtheid der atmosfeer op den weg AO zullen den stralengang eenigermate storen, doch slechts weinig indien wij aan de gassen een kleinen brekingsindex toekennen. De storingen openbaren zich door ondiepe kartelingen van den rand der zonneschijf. Evenzoo wijken stralen als BO' niet sterk van de baan af, die zij zouden doorloopen wanneer de atmosfeer volkomen rustig was en gelijkmatig in dichtheid afnemend.

Onderstellen wij thans dat zich nabij A boven het grensvlak ZZ' (de fotosfeer) natriumdamp in ongelijkmatige verdeeling bevindt. Wij denken ons dezen damp weinig of niet zelflichtend. Het grootste gedeelte van den bundel wit licht BO' ondergaat hierin, evenals in andere gassen, slechts eene geringe onregelmatige straalbreking; doch die stralen wier golflengte weinig van λ_{D_1} of van λ_{D_2} verschilt, wijken veel sterker af, en de mogelijkheid bestaat dat zij den door een stippellijn aangeduiden weg BhO volgen. Dan zal men, van O uit, op een kleinen afstand Ah boven A licht kunnen zien, dat afkomstig is van B (een lichtbron met een continu spectrum) en dat zeer veel gelijkt op natriumlicht. Spectroscopisch onderzocht moet dit licht echter blijken van dat der D-lijnen meer of minder te verschillen.

Men zou kunnen meenen, dat langs den weg BhO alleen stralen met abnormaal *grooten* index, dus met golflengten, een weinig *grooter* dan λ_{D_1} of λ_{D_2}, den waarnemer kunnen bereiken. Dat is intusschen niet het geval; want bevond zich boven A een laag, vergelijkbaar met een prisma welks brekende ribbe loodrecht op 't vlak van teekening en welks basis van A afgewend was, dan zouden stralen met een index kleiner dan de eenheid den weg BhO kunnen volgen.

In het spectrum van het licht, dat buiten de zonneschijf zich vertoont, zijn dus te verwachten de stralensoorten, die ter weerszijden van elk der D-lijnen gelegen zijn.

Verder is het duidelijk, dat men kort bij den rand de meeste kans heeft om ook nog licht te zien, dat van het natriumlicht betrekkelijk veel in golflengte verschilt; immers daar is slechts een geringere abnormaliteit in den brekingsindex noodig om fotosfeerstralen te buigen in de richting naar O. Daarentegen kan hoog boven A in den regel alleen maar licht gezien worden, dat van het D-licht nauwelijks te onderscheiden is.

En hiermede is nu geheel en al beschreven het hoofdkarakter dat de chromosfeerlijnen inderdaad blijken te bezitten. Zij hebben veelal een breede basis en loopen pijlvormig uit. Men vergelijke bijv. de beschrijving en de afbeeldingen, voorkomende in het werk van LOCKYER, "Chemistry of the sun", p. 109 en 111.

Vooral bij de waterstoflijnen in 't chromosfeerspectrum valt deze kenmerkende gedaante terstond in het oog.

Er is geen reden om aan te nemen, dat de beschouwingen die wij voor natriumdamp gehouden hebben alle geldigheid zouden missen voor andere gassen en dampen. Bij sommige is de anomale dispersie reeds aangetoond [1]), bij andere gelukte dit nog niet; maar de dispersietheorieën voorzien het bestaan ervan in zekere mate bij alle stoffen.

Natuurlijk is de eigenaardige vorm der chromosfeerlijnen ook wel te verklaren uit de gebruikelijke voorstelling, dat in de chromosfeer gloeiende, sterk stralende gassen en metaaldampen aanwezig zijn, waarvan de dichtheid kort bij de fotosfeer zeer aanzienlijk is en op grooteren afstand snel afneemt. Het waargenomen licht zou dan eenvoudig door die gloeiende dampen worden uitgezonden.

De boven uitgesproken opvatting nu omtrent den oorsprong van het chromosfeerlicht sluit de mogelijkheid volstrekt niet uit, dat dit licht voor een gedeelte werkelijk aan eigen straling van gloeiend gas te danken is; wij hebben slechts doen zien, dat het óók gebroken fotosfeerlicht kan zijn. Een nader vergelijkend onderzoek van de verschillende zonneverschijnselen zal moeten beslissen, met welke verklaring men het verste komt in het overzien van het geheel.

Somtijds vertoonen chromosfeerlijnen een zonderlinge gedaante, met verdikkingen, takken, pluimen, losse begeleidende deelen enz. (Zie

---

[1]) WINKELMANN, Wied. Ann., 32, p. 439.

LOCKYER, l. c. p. 120.) Men heeft tot nu toe geen kans gezien, daarvan op andere wijze rekenschap te geven dan met behulp van het principe van DOPPLER, dus door aan te nemen, dat de stralende gassen in de richting der gezichtslijn ons naderen of zich van ons verwijderen met ontzettende snelheden, tot 200 K. M. per sec. toe. Zooals door de sterrekundigen algemeen wordt toegegeven, stuit deze verklaring op verschillende groote moeilijkheden, waaraan wij hier niet behoeven te herinneren.

Naast het principe van DOPPLER kunnen wij thans echter in de anomale dispersie een ander beginsel aanvoeren, dat evenzeer aan een gas het vermogen toekent om, onder zekere omstandigheden, licht te doen verschijnen, hetwelk in golflengte afwijkt van de voor die stof kenmerkende stralensoorten.

Op eenigen afstand boven den zonnerand zij bijv. waterstof aanwezig, waarin op sommige plaatsen buitengewoon groote dichtheidsverschillen heerschen. Zij zal dan niet alleen haar eigen licht uitstralen, maar plaatselijk ook fotosfeerlicht van naburige golflengten naar de aarde toebuigen. In het spectrum openbaart zich dit natuurlijk als uitwassen of vertakkingen der waterstoflijnen of als geïsoleerde lichtvlekken in de nabijheid van deze.

Dit verschijnsel zal men vooral kunnen verwachten als de spleet is ingesteld op protuberanties, waar heftige bewegingen plaats vinden en derhalve ook wel aanzienlijke dichtheidsverschillen moeten voorkomen.

Hoewel dus onze nieuwe verklaring van deze onregelmatigheden in het spectrum ook uitgaat van de onderstelling, dat heftige bewegingen in de zonneatmosfeer ermede gepaard gaan, behoeven wij toch blijkbaar de ontzettende snelheden, welke de verklaring volgens 't principe van DOPPLER zou eischen, in geenen deele aan te nemen.

Van al het licht, dat chromosfeer en protuberanties ons toezenden, mag dus een gedeelte aan eigen uitstraling van de aldaar aanwezige gassen te danken zijn — een ander, waarschijnlijk een belangrijk gedeelte is gebroken fotosfeerlicht, tot ons komende op een wijze, die doet denken aan de bekende „Schlierenmethode" van TÖPLER. Er is echter een verschil. Bij de Schlierenmethode werken *alle* lichtsoorten der bron mee, om de ongelijkmatigheden van de middenstof in het oog te doen springen; men ziet in den regel geen kleurverschijnselen, daar de dispersie bij de meeste middenstoffen *klein* is, vergeleken bij de gemiddelde afwijking der stralen. De chromosfeergassen daarentegen zijn in eigenaardige kleuren zichtbaar, omdat zij

voor speciale lichtsoorten een bijzonder grooten of een bijzonder kleinen brekingsindex hebben en dus in dit geval juist de dispersie *groot* is, vergeleken met de gemiddelde afwijking der stralen.

Zien wij voor een oogenblik af van de eigen-straling der gassen in de zonneatmosfeer, dan zullen bij radiale plaatsing der spleet die chromosfeerlijnen het langst en het helderst zijn, welke in de sterkste mate tot anomale dispersie aanleiding geven. Nu is reeds bij de twee natriumlijnen een groot verschil opgemerkt in haar vermogen om dit verschijnsel op te wekken. Onderstellen wij — wat zeer zeker niet gewaagd is — dat ook de verschillende lijnen van waterstof en van andere chromosfeergassen dergelijke individueele verschillen vertoonen, dan wordt het terstond begrijpelijk, waarom in het chromosfeerspectrum sommige lijnen van een element lang, andere kort zijn en waarom aldaar de verhouding tusschen de intensiteiten der lijnen van eenzelfde element vaak zoo geheel anders is dan in het emissiespectrum of in het Fraunhofersche absorptiespectrum. Natuurlijk zal grondige bestudeering van de anomale dispersie bij een groot aantal stoffen noodig zijn om te kunnen beslissen in hoeverre onze beschouwing in staat is rekenschap te geven van de bijzonderheden, die reeds bekend zijn of bekend zullen worden in het chromosfeerspectrum. O.a. zal moeten blijken of de elementen wier lijnen in het chromosfeerlicht het meest in het oog vallen, ook inderdaad in meer dan gewone mate anomale dispersie teweegbrengen — een ruim veld van experimenteel onderzoek, waarop nog nauwelijks de eerste stappen zijn gedaan.

Wat betreft de *eigen*straling der gassen, bezitten wij in de vernuftige proefondervindelijke methode der lange en korte lijnen, van LOCKYER, een uitstekend hulpmiddel om te onderzoeken, welken invloed de temperatuur (en de dichtheid?) van de stralende stof op het emissiespectrum heeft; het moet dus uit te maken zijn aan welke oorzaak — straling of breking — de verschillende chromosfeerlijnen hoofdzakelijk moeten worden toegeschreven.

Aan eene beslissing in deze zal natuurlijk een zoo nauwkeurig mogelijke kennis van het karakter, dat elk der spectraallijnen van de zonneatmosfeer in verschillende gevallen vertoont, ten grondslag dienen te liggen. De aanstaande totale zonsverduisteringen bieden wederom een schoone gelegenheid om het chromosfeerspectrum onder gunstige omstandigheden, weinig gestoord door het verblindend fotosfeerlicht, tot in fijne bijzonderheden waar te nemen. Het is te hopen, dat men daarvan in ruime mate gebruik zal kunnen maken.

Ook de veel besproken „omkeerende laag" die bij totale zons-

verduisteringen tot de zoogenaamde „flash” aanleiding geeft, willen wij uit het oogpunt van de anomale dispersie bezien. Wij merkten reeds op, dat de dispersietheorie anomale breking in beginsel aanneemt voor alle golven, wier perioden gelegen zijn in de nabijheid van *elke* kenmerkende trillingsperiode eener stof; maar het bedrag der anomalie kan gering uitvallen. In zulk een geval zouden, bij het nemen van een proef als die, welke voor den natriumdamp beschreven is, de lichtpijlen kort en smal, maar niettemin van groote intensiteit zijn. Bevinden zich dus in de zonneatmosfeer dergelijke stoffen, zelfs tot op groote afstanden van de fotosfeer, met onregelmatigheden in de dichtheid van dezelfde orde als die, welke wij bij natrium, waterstof enz. onderstelden, dan zal de anomale straalbreking de aanwezigheid dier stoffen toch slechts kenbaar maken zeer nabij den rand der zonneschijf en dat natuurlijk alleen gedurende korte oogenblikken bij het begin en bij het einde der totaliteit van eene zonsverduistering.

Dat de lijnen der „flash” zeer helder zijn, ligt volgens deze beschouwingswijze in den aard der zaak; want eigenlijk ziet men niet in hoofdzaak de eigenstraling dier stoffen, doch in golflengte zeer naburig fotosfeerlicht. Bijzonder groote dichtheid behoeven de gassen aldaar dus ook niet te bezitten, evenmin behoeft hun tegenwoordigheid beperkt te zijn tot eene d u n n e omkeerende laag — een der meest raadselachtige voorstellingen, waartoe men in de zonnetheorie gekomen is, en die men dan ook op verschillende wijzen getracht heeft te ontgaan.

Wij verdedigen derhalve de volgende opvatting omtrent het gedeelte der zonneatmosfeer dat gelegen is buiten hetgeen men noemt de fotosfeer.

De verschillende elementen, wier tegenwoordigheid in die atmosfeer men uit spectraalwaarnemingen heeft afgeleid, komen daarin veel wijder verbreid voor dan men op grond van den vorm der lichtverschijnselen geneigd was te meenen; hun eigenstraling draagt (misschien met enkele uitzonderingen als helium en coronium) betrekkelijk weinig tot hun zichtbaarheid bij; de afstanden op welke men het kenmerkende licht dier stoffen buiten den rand der zonneschijf ziet, worden hoofdzakelijk bepaald door hare plaatselijke dichtheidsverschillen in verband met haar vermogen om anomale dispersie te veroorzaken.

Ten slotte nog enkele opmerkingen over hetgeen zonnevlekken ons te zien geven. In het spectrum der vlekken vertoonen zich vele van de FRAUNHOFER'sche lijnen sterk verbreed (men zie bijv. de figuur in LOCKYER, “Chemistry of the Sun”, p. 100). Men heeft dit toe-

geschreven aan de aanwezigheid van zeer verdichte absorbeerende gassen en de breede banden als uitsluitend door absorptie veroorzaakt opgevat. De vraag rijst of hier niet de tweede gevolgtrekking die wij uit de brekingsverschijnselen in een natriumvlam hebben afgeleid (p. 515) van toepassing moet worden geacht.

Gaan wij uit van het denkbeeld, dat in een zonnevlek groote dichtheidsverschillen voorkomen, in verband bijv. met sterke vertikale stroomingen of, volgens FAYE, met wervelbewegingen in de zonnemassa. Meestal stelt men zich den zetel van het verschijnsel voor ongeveer in het niveau der fotosfeer, althans niet ver daarboven of daaronder. Is nu het geheele lichaam, dat zich binnen de fotosfeer bevindt, werkelijk scherp onderscheiden van de atmosfeer daarbuiten, in zooverre dat het vrij gelijkmatig naar alle zijden een sterk licht uitstraalt met een continu spectrum, zoo kan men, door alleen maar dichtheidsverschillen als oorzaak der vlekken aan te nemen, hare donkerheid en de verbreeding der FRAUNHOFER'sche lijnen niet verklaren. Men is dan genoodzaakt het verschijnsel met temperatuurverschillen, geringer uitstralingsvermogen, condensatie, sterkere absorptie enz. in verband te brengen, zooals dan ook doorgaans geschied is.

Anders wordt intusschen de zaak, indien men de voorstelling van A. SCHMIDT te hulp neemt, volgens welke de zonnerand slechts eene optische illusie moet zijn, veroorzaakt door de regelmatige straalbreking in eene niet scherp begrensde gasmassa. Het schijnbare oppervlak der fotosfeer is in dezen gedachtengang niet anders dan een kritische sfeer, gekenmerkt door de eigenschap dat haar straal gelijk is aan den kromtestraal van horizontale lichtstralen in haar oppervlakte loopende. Van discontinuiteit in de stofverdeeling ter weerszijden van dit boloppervlak is geen sprake hoegenaamd. Ook binnen de kritische sfeer neemt de gemiddelde dichtheid der stof en haar stralend vermogen nog geleidelijk toe; eerst op groote diepte behoeft de toestand der stof van dien aard te zijn, dat zij licht met een continu spectrum uitstraalt.

In de figuur moge de cirkel ZZ' de doorsnede van de kritische sfeer met de ecliptica voorstellen; de aarde bevinde zich in de richting MA. Stel, dat op het midden der zonneschijf een vlek gezien wordt, die zich dus op de kritische sfeer projecteert in P.

Nemen wij nu eens aan, dat de dichtheid uit 't centrum P van de vlek naar alle kanten toeneemt, zoodat er aldaar plaatselijk cylindervormige, ongeveer concentrische lagen zijn met de gezichtslijn tot as. Lichtstralen pA en qA, die de normale straalbreking onder-

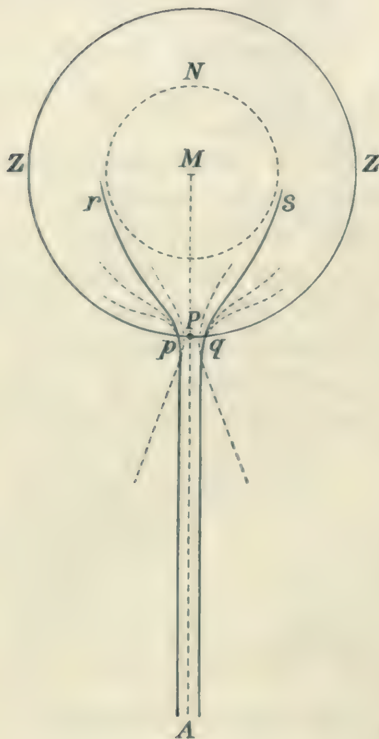


Fig. 5.

gaan, zullen in het zonnelichaam volgens SCHMIDT (zooals gemakkelijk is in te zien) bijv. de wegen *rp*, *sq* kunnen hebben afgelegd, en dus wel niet uit het meest lichtgevende centrum, maar toch uit vrij sterk stralende deelen der zon afkomstig zijn. Zij leveren het witte licht van kern en van halfschaduw, die wel is waar donker afsteken tegen de overige deelen der zonneschijf, doch altijd nog een betrekkelijk groote helderheid bezitten.

Door kleine onregelmatigheden in de dichtheidsverdeeling rondom *P* (wij hebben ons de dichtheid slechts *in hoofdzaak* radiaal toenemend gedacht) is het mogelijk dat $// PA$ ook stralen uittreden die andere wegen, niet ver buiten den lichaamshoek *rPs* gelegen, hebben gevolgd.

Maar stralen welke anomale dispersie hebben ondergaan en toch $// PA$ ons oog bereiken, zullen uit een veel grooter verscheidenheid van richtingen gekomen moeten zijn en behoeven dus niet in zoo grooten getale van het krachtig lichtgevende deel der zon te zijn uitgegaan.

Men kan den gang van zaken ook aldus omschrijven:

Van al het licht der sterk stralende zonnekern (waartoe wij bijv. rekenen willen al wat zich binnen bol *N* bevindt) dat door de omgeving van *P* naar buiten gaat, zullen die stralen wier brekingsindex abnormaal groot of abnormaal klein is, tengevolge van de plaatselijke dichtheidsverschillen sterker naar alle zijden verspreid worden dan de stralen met normalen index.

Het gevolg is dat men, in een bepaalde richting naar *P* ziende, van die abnormaal gebroken stralen slechts een kleiner gedeelte in het oog kan opvangen dan van het overige licht. Die stralen schijnen dus in het spectrum der vlek te ontbreken: men ziet de FRAUNHOFER'sche lijn verbreed.

Terwijl onze beschouwingen omtrent het chromosfeerlicht onaf-

hankelijk waren van de vraag, welk denkbeeld men zich maakt van het wezen der fotosfeer, is de hier in het kort aangeduide verklaring van het verschijnsel der zonnevlekken voor een deel gegrondvest op de theorie van SCHMIDT; staat of valt dus met deze.

Mocht het bij nader onderzoek blijken, dat inderdaad de lijnen die in de vlekkenspectra meestal verbreed voorkomen, ook juist die zijn welke sterke anomale dispersie veroorzaken, dan zou omgekeerd deze ervaring aan de zonnetheorie van SCHMIDT tot steun kunnen verstrekken.

Overigens is het niet moeilijk in te zien dat voortaan het principe der anomale straalbreking zal moeten wedijveren met het beginsel van DOPPLER waar het geldt de verklaring van een aantal onregelmatigheden, zooals die bij sommige spectraallijnen zoowel nabij den zonnerand als op plaatsen waar zich fakkels of vlekken bevonden, zijn waargenomen; men vergelijke bijv. de afbeeldingen voorkomende in LOCKYER, "Chemistry of the Sun", p. 122 en 123; YOUNG, "The Sun", p. 157 en 210; SCHEINER, „Die Spectralanalyse der Gestirne," p. 349.

Dergelijke verschijnselen kunnen derhalve het gevolg zijn van refractie, terwijl men tot nu toe meende, in het aannemen van enorme snelheden volgens de gezichtslijn het eenige middel tot verklaring ervan te bezitten.

Het bovenstaande moge voldoende zijn geweest om in het licht te stellen, dat het bij het opbouwen eener zonnetheorie noodzakelijk is, niet alleen de regelmatige straalbreking, maar ook de anomale dispersie in aanmerking te nemen.

Een vraag van den Heer J. C. KAPTEYN wordt door den spreker beantwoord.

Bibliographie. — Naschrift op het Verslag der Commissie benoemd om de verzameling handschriften en bescheiden afkomstig van den Hoogleeraar J. H. VAN SWINDEN en aanwezig bij de Kon. Akademie te onderzoeken en te inventariseeren.

Na het uitbrengen van ons Verslag, opgenomen in het Verslag der Vergad. van 27 Januari jl. is nog gebleken aan de Akademie van Wetenschappen te behooren eene portefeuille met van VAN SWINDEN afkomstige manuscripten welke tijdelijk was uitgeleend.

Wij meenen die portefeuille het best te kunnen onderbrengen bij CCCV VARIA VAN NATUURWETENSCHAPPELIJKEN AARD en wel als volgt:

CCCV^B *Uittreksels* en *beschouwingen* betrekking hebbende op HUYGENS, NEWTON en HUDDE.

Men vindt hier *uittreksels* van allerlei aard voor een groot deel genomen uit de manuscripten van CHRISTIAAN HUYGENS en uit de brieven van en aan HUYGENS, voor een ander deel uit allerlei boekwerken en tijdschriften. De meesten hebben op HUYGENS en NEWTON, slechts enkele op HUDDE betrekking.

Daarnevens zijn aanwezig eene, naar het schijnt, onvoltooide *verhandeling*: „*De inventoribus regularum quas corpora in collisione sequuntur*," vooral ten doel hebbende de prioriteit van HUYGENS in deze te betoogen, *schetsontwerpen* voor een werk over de philosophie van NEWTON en eene uitvoerige Latijnsche *verhandeling* over ditzelfde onderwerp, ten deele benuttigd bij de oraties: *De philosophia Newtoniana* en *De hypothetibus physicis, quomodo sint e mente Newtoni intelligendae*, gehouden in 1779 te Franeker en 1785 te Amsterdam; beiden uitgegeven.

Voorts wenschen wij aan het slot der beschrijving van portefeuille CCCIV^B nog het volgende toe te voegen:

Aan VAN SWINDEN is evenzeer door KRAYENHOFF verstrekt eene *copie* van het Register zijner geodetische waarnemingen gedaan in den zomer van 1802, eerste deel, welke copie in 1895 door BOSSCHA in de nalatenschap van VAN SWINDEN gevonden, het éénige bekende afschrift is van een deel der oorspronkelijke door KRAYENHOFF benuttigde waarnemingen en als zoodanig strekte ter bevestiging van het door COHEN STUART in 1867 bij zijn onderzoek der driehoeksmetingen van KRAYENHOFF, pag. 30 uitgesproken vermoeden dat de toenmaals beschikbare registers der metingen niet de volledige en oorspronkelijke uitkomsten dier metingen bevatten.

Dit manuscript is reeds in den schriftelijken Catalogus van de bibliotheek der Akademie opgenomen onder Sterrekunde, onderafdeeling Graadmeting, als N^0. 220^a.

Eindelijk valt nog te vermelden dat wij door de welwillendheid van den Bibliothecaris der Leidsche Universiteit dr. S. G. DE VRIES in staat gesteld zijn aan dit Naschrift als bijlage toe te voegen eene lijst der aan die bibliotheek aanwezige handschriften uit de nalatenschap van VAN SWINDEN.

Het scheen ons wenschelijk ook den inhoud dezer belangrijke verzameling die de onze ten deele completeert, op deze wijze te doen kennen.

Utrecht/*Amsterdam*, Februari 1900.

J. A. C. OUDEMANS.
D. J. KORTEWEG.
P. ZEEMAN.

BIJLAGE.

Lijst der aan de Leidsche Universiteitsbibliotheek aanwezige handschriften uit de nalatenschap van den hoogleeraar van Swinden, met alphabetische registers der in Codex B. P. L. N°. 755 aanwezige brieven en minuten.

B.P.L.

755. Joannis Henrici van Swinden, viri clar., in Athenaeo Amstelodamensi professoris (1785—1822), Commercium Litterarium, sive Epistolae 1931 virorum doctorum et illustrium ad Swindenium missae ab anno 1766 ad 1821, quarum magna pars Gallice scripta est. Dispositae ex ordine alphabetico accedunt Swindeni responsa.

756. Verschillende Rapporten en Stukken van J. H. van Swinden als Lid van het „Comité de Marine". 1795.

757. Stukken van denzelfden over den Impost van het Gedistilleerd:

1. Advies over den Impost van het Gedistilleerd ingediend bij den hr. Copes van Cattenburgh, raad bij finantiën. 1815.
2. Aanteekeningen op losse bladen in f°. etc. betreffende Areometers of Vochtwegers. 1815.
3. Aanteekeningen en berekeningen op de Wet op het Buitenlandsch Gedistilleerd. 1822.

758. Aanteekeningen van denzelfden en daarbij behoorende stukken over:

1°. Maten en gewichten.
2°. Statistiek van bevolking, enz.
3°. Cornelis Drebbel.
4°. Eene lijst, houdende opgave van handschriften afkomstig van Jacob Floryn.
5°. Stukken gesteld in handen van van Swinden over Verlanding van het Y, over de Maatschappij Felix Meritis 1777—1779, over Zelfontbranding 1819, over Touwwerk 1818, over het Lotto 1819, over eene Maatschappij tot waarborging van Lijftogt 1820.
6°. Aanteekeningen en losse papieren van denzelfden, in f°.
7°. Aanteekeningen enz. in 4°., beide van geringe waarde.

759. Verhandelingen van denzelfden over:

1. Anagrammische getallen (getallen uit dezelfde cijfers in omgekeerde orde samengesteld) Febr. 1810, 18 bladz. in f°.
2. Dezelfde omgewerkt, Maart 1810, 32 bladz. in f°.
3. Afschrift van het vorige, 42 bladz. in f°.

760. Voordrachten van denzelfden „die ik wel mag lijden, dat men na mijn dood uitgeve", over:

1. Het ware geluk, gehouden in 1786 en later.
2. Het dierlijk magnetismus, gehouden 18 Maart 1796.
3. Hetzelfde, gehouden 25 Maart 1796.
4. Hetzelfde, gehouden 17 Mei 1791.
5. De maten en gewigten, gehouden in Felix Meritis in 1794, 1795, 1796, vijf lessen met de Fransche vertaling van de eerste les.
6. De beoefening der wetenschappen, 3 November 1802.
7. De verdienste der Nederlanders in het bevorderen der natuurkunde, gehouden 1807 en later.
8. De proefondervindelijke wijsbegeerte, gehouden 1811 en 1812.
9. De magneet in hare miswijzing, gehouden 1812.
10. Het compas, gehouden 1812 en 1815.

761. „Méthode pour étudier la Géographie, dans laquelle on donne une description exacte de l'Europe, tirée des meilleurs auteurs, avec un discours préliminaire du monde en général par J. H. VAN SWINDEN, l'an 1757."

762. „Observationes meteorologicae, annis 1771—1785 Franequerae institutae a J. H. VAN SWINDEN et eius amicis, collectae et digestae ab ipso viro clar. eiusque propria manu scriptae."

763. „Declinationes acus magneticae, annis 1771—1785 Franequerae institutae a J. H. V. SWINDEN."

764. „Observationes thermometricae, annis 1771—1781 institutae a J. H. VAN SWINDEN Franequerae, necnon barometricae. Denique ab anno 1771—1781 pluviae et ventorum vires."

765. „Observationes circa aeris constitutionem, atmospherae, pluvias et evaporationem" ab eodem annis 1771—1776.

766. „Observationes ventorum, i. e. directiones et vires annis 1771—1776" Franequerae ab eodem.

767. „Aurorae boreales Franequerae annis 1771—1776 observatae" ab eodem.

768. Eiusdem Observationes meteorologicae originariae et computationes, annis 1771—1784.

769. Schriftelijke antwoorden op de examens over Stuurmanskunst door J. H. VAN SWINDEN in 1808 afgenomen.

ALPHABETISCH REGISTER DER IN CODEX B. P. L. N°. 755 AANWEZIGE BRIEVEN AAN J. H. VAN SWINDEN VAN:

Charlotte van Saksen Gotha. 2
Aa, C. C. H. van der 5
Aeneae, H. 3
Allamand, J. N. S. 2
Andreossi, F. 2
Becker, G.
Beek, A. v.
Bemmelen, A. v. 3
Beraudo, G. D. 8
Berenger, J. P. de
Bernoulli, J. 25
Bertholon, P. 14
Berthoud, F. 13
Berthoud, Louis 3
Berthoud, Mad., née Bezout.
Bianchi & C°.
Bicker, L.
Bildt, J. v. d.
Biot, J. P. 2
Bode, J. E. 9
Böckmann, C. W.
Boers, F. W.
Bonnet, C. 18
Bosch, J. J. v. d. 9
Bourdeaux. 2
Bourdon, M. A.
Brand, D. 6
Breda, J. v. 6
Brez, J. 5
Brouwer, J.
Brouwer, P. 7
Brugmans, A. 9
Brugmans, S. J. 13
Brunings, C. 10
Brunings Jr., C. 4
Brunings, C. L. 9
Brugge, Th. 3
Bungeman Huygens, C. L. E. V.
Burckhardt, J. C. 2
Busti, P.
Busti, Th. 3
Byland, F. J. v. 14
Calkoen, J. F. v. Beeck
Camille.
Capelle, J. P. v. 3
Carla, M. du 16
Carnot, Lazare
Carrère, J. B. F.
Cassini, J. D.
Castillon, F. de
Castillon, J. de 6
Cepède, B. G. E. de la
Chaptal, J. A. 2
Chaudoir, A. 8
Chevalier, le
Choart. 4
Churchman, J.
Ciscáz, G.
Condorcet, J. M. de 2
Coopmans, G. 2
Coquebert, C. E.
Coqueret, Ch.
Coray, A.
Cornelis, J. J.
Cotte, L. 119
Cuchet & C°. 2
Cuypers, C.
Dalen, C.
Damen, C. H. 27
Dedem v. d. Gelder, A. B. G. v.
Degerando, P. M.
Delambre, I. B. J. 8
Delem, C. v.
Dellebarre, L. F.
Demaimieux, J. 13
Dentan. 12
Despine.
Deutz, J. 3
Didot, Firmin
Doublet, P. 2
Driessen, P. 2
Ducrest, C. L.
Dijk-Delacam, E. C. v.
Ebeling, E.
Eck, L. C. v.
Eckhardt, J. & A.
Eickma, O. C. 2
Eifferts, J. F.
Eisinga, C. 4
Ekama, C.
Engelman, J. 33
Eschenbach, H. C. V. 4
Etienne, E.
Euler, J. A. 4
Eijck, S. Speyert v. d. 4
Faber, P. M. 2
Fallor.
Faujas, B.
Febvre, A. le
Fèvre, J. A. J. le
Florijn, Jacob 9
Fontana, F. 23
Foulon. 2
Friedrichsfeld, D.
Gaab, C. U. 3
Galdi, M. A. 2
Galitzin, prins 22
Gaussen. 30
Gelder, J. de 9
Gendre, A. M. le
Gevaerts, L. R. 3
Gordon, R. J.
Grégoire, H. 2
Grevelinck, J.
Grevenstein, A. H. 4
Guérin, J. K. 2
Gulcha, Th. C.
Guyot, A. 4
Haaff, G. G. v.
Heekeren Jr., J. v.
Hemmer. 10
Hennert, J. F. 12
Herbell.
Heusde, Ph. W. v.
Hindenberg, C. F. 2
Hohlenberg. 2
Holl, R. 9
Hoogman, I. 2
Hoop, J. C. v. d. 5
Huilier, S. l' 3
Jauffret, L. F.
Joubin. 2
Jussieu, A. L. 2
Kaestner, A. G.
Keller, A. L. B.
Kennedy, I. 22
Kinsbergen, J. H. v. 3
Koers, K. J. 3
Koker, Pieter de 4
Kool, A. R. 2
Krayenhoff, C. R. T. 3
Kuyper, G. 2
Lacroix, J. A.
Lamanon. 5
Lambergen, F. A.
Lande, M. J. J. de la 27
Landiani, Cl. 3
Laval, D. de
St. Leger, B. Mercier, abt van
Lenoir, E. 2
Leyden van Westbarendrecht, F. v.
Limbourg, J. P. de
Loys, de 2
Luc, J. de 17
Luc, J. F. de
Luiscius, A. v. Stipriaan
Luyken, J. G.
Macé, J. 2
Magellan, J. H. de 7
Malesherbe. 2
Manu, T. A. 3
Marron, P. H. 9
Marum, J. H. v. 8
Maty, M.
Méchain, P. F. A. 9

Mendoza Rios
Mentelle, E. 6
Messier, Ch.
Meuron, D. 15
Meij, v. d.
Minckelers, J. P 4
Moens, A. 2
Mohr, J. C. 20
Monchy, F. W. de 2
Monchy, J. de 3
Monchy, M. M. de
Mons, J. B. v. 2
Morozzo, Ch. de
Mounier, le 2
Mourier, F. L.
Murr, C. T. de 6
Needham, J. T.
Nelis.
Nichols, F.
Nieuhoff, B. 2
Nieuwenhuis, L. 41
Nieuwland, P. 3
Oling, L. 18
Oosterbaan, H.
Oriani, B. 3
Palm, J H. v. d.
Palthe, G. J. 2
Pasteur, J. D.
Perny, J. 3
Perre, J. A. v. d. 3
Pierson v. Tholen, J. 5
Pipelet, C.
Place, P. S. de la 3
Poll, J. S. v. d.
Puy, M. S. du 2
Quarles.
Ramel, du
Reinecke, O.
Rigault.
Robibij. 2
Robojof?
Roches, J. des 2
Rochon, A. M.
Rohault. 2
Rossijn, J. Th. 2
Roy, le 22
Roy, L. D. le
Rozier, F. 2
Ruhnkenius, D.
Sacy, S. de
Sage, G. L. le 18
Saladin.
Saluces, de
Sandberg. 5
Saussure.
Scheidius, W. Pfeiffer
Schimmelpenninck, R. J.
Schultens, W. R.
Schurer.
Semonville, C. H. L. de 2
Senebier, J. 33
Seyffer.
Sgauzini.
Sorlonze.
Spaltazini, C. 2
Swieten, P. v.
Tabboni, J. 3
Thooft, P. J.
Thorbecke, J. R.
Thouret, J. G.
Tieboel, B. 40
Titius, J. D.
Tigler, L.
Toaldo, G. 11
Tollozan, P. 3
Tralles.
Trembley, J.
Udink, H.
Vaillant, J. O. 2
Vassalli. 5
Vauquelin, L. N.
Veeckens, L. Z.
Ventenar.
Vicq d'Azyr, F. 6
Voet J. H. 5
Volinus. 3
Voorda, B.
Warin, A.
Weyde, G. v. d. 16
White, J.
Wilcke, J. C. 3
Wilde, P. de
Willet, F. E.
Williams, H. M.
Winter Tromp.
Wijngaard, J. H. onder de
Zach, Fr. de
Zimmerman, E. A. W.

ALPHABETISCH REGISTER DER IN CODEX B. P. L. N°. 755 AANWEZIGE MINUTEN VAN BRIEVEN VAN J. H. VAN SWINDEN AAN:

Charlotte van Saksen Gotha.
Aa, C. C. H. van der 9
Aepinus, F. U. T.
Arquier, A. d'
Beraudo, G. D. 7
Berenger, J. P. de
Bernoulli, J. 19
Bertholon, P. 10
Berthoud, F.
Bianchi & Co.
Bicker, L. 2
Bode, J. E. 8
Boers, F. W.
Bonnet, C. 15
Bosch, J. J. v. d. 9
Brand, D. 2
Breda, J. v. 5
Brugmans, A.
Brugmans, S. J. 10
Brunings, C. 6
Carla, M. du 12
Carnot, Lazare
Castillon, J. de 8
Chaptal, J. A.
Chaudoir, A.
Churchman, J
Condorcet, J. M. de 7
Cotte, L. 59
Dalen, C.
Damen, C. H. 14
Dentan. 10
Deutz, J. 2
Ebeling, E. 2
Eckhardt, J. A.
Engelen, v.
Engelman, J. 26
Eschenbach, H. C. V.
Euler, J. A. 9
Fontana. 7
Fontein en Kool.
Galitzin, prins 18
Gaussen 15
Gelder, J. de 9
Gezelschap i. d. Haag, Natuurk.
Guyot, A. 5
Hemmer 9
Hennert, J. F. 10
Herbell.
Holl, R. 6
Hoop, J. C. v. d. 4
Horsley.
Kaestner, A. G.
Kennedy, I. 22
Kool, A. R. 4
Kuyper, G. 2
Lamanon. 3
Lande, M. J. J. de la 13
Laval, D. de
Lazar de Torotzko, St.
Lichtenberg.
Longitudes à Paris, Bureau des
Loys, de
Luc, J. de 15
Maatsch. Felix Meritis.
Maggellan, J. H. de 10
Mann, F. A. 20

Marconellie		Needham, J. T.		Sciences de l'Institut de France, Classe des	
Marron, P. H.	2	Oosterbaan, H.		Senebier, J.	28
Marum, J. H. v.	6	Perny, J.		Spaltazini, C.	3
Maty, M.	8	Pictet, M.		Steiglehner.	2
May.		Puy, M. S. du		Swieten, P. v.	
Messier, Ch.		Roches, J. des		Tieboel, B.	20
Meuron, D.	17	Roy, le	23	Titius, J. D.	2
Minister v. Marine, Rep. Française.		Rozier, F.	4	Toaldo, G.	11
Mohr, J. C.	13	Sage, G. L. le	13	Vicq d'Azyr, F.	6
Mounier, le	3	Saluces, de	3	Weyde, G. v. d.	9
Murr, C. T. de	5	Saussure.		Wilcke, J. C.	3

Natuurkunde. — De Voorzitter biedt een mededeeling aan namens den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „*De entropie der straling.*" II.

IV.

Verdeeling der vibraties der moleculen.

In het tweede deel van zijn „Vorlesungen über Gastheorie" behandelt BOLTZMANN de verdeeling der intramoleculaire energie over de verschillende moleculen. Hij vindt dat de kans, dat een molecuul tot zekere groep behoort, wordt voorgesteld door

$$A_1 \, e^{-2hE_1} dp_1 \, dp_2 \, \ldots \, dp_\mu \, dq_1 \, dq_2 \, \ldots \, dq_\mu$$

Hierin zijn A_1 en h constanten, E_1 de energie van de intramoleculaire beweging, $p_1 \ldots p_\mu$ de coördinaten, welke die beweging bepalen en $q_1 \ldots q_\mu$ de bij die coördinaten behoorende bewegingsmomenten.

Hieruit zou volgen, dat de kans, dat de amplitude a_{x1} van de trilling van een molecuul binnen bepaalde grenzen ligt, wordt voorgesteld door

$$\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \, e^{-\frac{a_{x1}^2}{\beta^2}} \, da_{x1}$$

Wij kunnen deze uitkomst echter niet zonder nader bewijs overnemen. De beweging, die wij beschouwen, en die de oorzaak der straling is, is noodzakelijk gedempt, zoodat een molecuul tusschen twee botsingen een gedeelte van zijn intramoleculaire energie heeft verloren; ook heeft het molecuul energie uit het veld geabsorbeerd. Voor een dergelijke beweging is het bewijs van BOLTZMANN niet meer geldig.

Om de verdeeling der amplitudines te vinden zullen wij twee oorzaken van verandering in aanmerking moeten nemen: de botsingen en de electrische krachten.

Ik zal beginnen met den invloed der electrische krachten na te gaan, om vervolgens na te gaan of de botsingen der moleculen de daardoor teweeggebrachte verdeeling zullen wijzigen. Ik zal mij hierbij een voorstelling van een molecuul maken, overeenkomende met die van LORENTZ[1]) d.w.z.

a. Ik denk ieder molecuul een geladen ion te bevatten.

b. Dat ion heeft een evenwichtsstand in het molecuul, waaruit het zich naar alle richtingen kan bewegen, en naar welke het teruggedreven wordt met een kracht, evenredig aan de uitwijking.

c. De massa van het ion is zoo gering vergeleken bij die van de rest van het molecuul, dat bij trilling alleen het ion mag geacht worden te bewegen.

d. Het overige deel van het molecuul is geladen tegengesteld aan de lading van het ion en wel zoodanig, dat, als het ion zich in zijn evenwichtsstand bevindt, de electrische krachten, door het ion uitgeoefend, geheel worden opgeheven door het overige deel van het molecuul. Uit deze onderstellingen volgt voor de bewegingsvergelijking van een ion[2]):

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - \mathfrak{f}(x - x_1) + 4 \pi V^2 \frac{d^2x}{dt^2} \int \varrho_0 \, \omega \, d\tau + \frac{e^2}{V} \frac{d^3x}{dt^3} + 4 \pi V^2 e f + \\ + e \left(\frac{dy}{dt} N - \frac{dz}{dt} M \right)$$

Hierin stelt m voor de massa van het ion, $\mathfrak{f}$ een constante factor, x de coördinaat van het ion, x_1 die van den evenwichtsstand van het ion, e de electrische lading.

De term $- \mathfrak{f}(x - x_1)$ is te wijten aan het feit dat een ion een evenwichtsstand heeft, waarheen het terug wordt getrokken. De tweede en derde term van het rechter lid geven den invloed aan van de electrische krachten door het molecuul zelf uitgeoefend. De tweede term kan met het minteeken naar het linker lid overgebracht worden; hij blijkt dan een schijnbare verandering van de massa van het ion te geven. Wij kunnen dus van dezen term afzien en door m de zoo gewijzigde massa van het ion verstaan. De derde term

---

[1]) Arch. Neerl. XXV, 5, 1892.

[2]) LORENTZ, loc. cit. vergelijking I § 90 in verband met vergelijking 111 en 112.

is steeds tegengesteld aan de snelheid en verklaart de demping, die een trillend deeltje ondervindt tengevolge van het feit, dat een gedeelte der energie in de ruimte uitgestraald wordt. De drie laatste termen bevatten de krachten door de omringende moleculen op het ion uitgeoefend. LORENTZ heeft aangetoond dat de vierde term groot is ten opzichte van den vijfden en den zesden. Voor f zullen wij nemen de electrische kracht, zooals die is, in den evenwichtsstand van het ion. De kracht $4\pi V^2 e f$, die wij dan in aanmerking nemen werkt op het ion en op de rest van het molecuul met een gelijk doch tegengesteld bedrag en heeft dus alleen invloed op de trilling van het molecuul. De krachten, die wij verwaarloozen daarentegen:

$$4\pi V^2 e \frac{df}{dx}(x-x_1) + e\left(\frac{dy}{dt} N - \frac{dz}{dt} M\right)$$

zouden ook aan het zwaartepunt van het molecuul een voortgaande beweging geven. Later hoop ik op den invloed van die krachten terug te komen.

Voor de uitwendige kracht f zullen wij schrijven

$$f_1 \cos \frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin \frac{2\pi t}{T}$$

en voor f_1 en f_2 constanten nemen. Daar een molecuul feitelijk aan een alterneerende electrische kracht is onderworpen, waarvan de amplitude en de phase met den tijd veranderen, krijgen wij op die wijze een oplossing, die slechts korten tijd met benadering zal gelden; maar die toch voldoende zal zijn om uit den toestand op een gegeven oogenblik tot dien na een korten tijd Δt te besluiten. De vergelijking, die wij moeten oplossen, reduceert zich dus tot:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\mathfrak{f}(x-x_1) + \frac{e^2}{V}\frac{d^3 x}{dt^3} + 4\pi V^2 e\left(f_1 \cos \frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin \frac{2\pi t}{T}\right)$$

of zoo wij $a_x = e(x-x_1)$ stellen:

$$m \frac{d^2 a_x}{dt^2} = -\mathfrak{f}\, a_x + \frac{e^2}{V}\frac{d^3 a_x}{dt^3} + 4\pi V^2 e^2\left(f_1 \cos \frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin \frac{2\pi t}{T}\right)$$

De oplossing hiervan is:

$$a_x = \left(a'_{x1} \cos \frac{2\pi t}{T} + a'_x \sin \frac{2\pi t}{T}\right) e^{-kt} + b_{x1} \cos \frac{2\pi t}{T} + b_x \sin \frac{2\pi t}{T} .$$

Door deze waarde van a_x in de vergelijking voor $m \frac{d^2 a_x}{dt^2}$ te substitueeren en de coëfficienten van

$$e^{-kt} \cos \frac{2\pi t}{T}, \quad e^{-kt} \sin \frac{2\pi t}{T}, \quad \cos \frac{2\pi t}{T} \quad \text{en} \quad \sin \frac{2\pi t}{T}$$

afzonderlijk gelijk nul te stellen, vinden wij de volgende vier vergelijkingen:

$$a_{x1}\, m \left(\frac{4\pi^2}{T^2} - k^2\right) - \mathfrak{f}\, a_{x1} + \frac{e^2}{V} a_{x1} \left(-k^3 + 3k \frac{4\pi^2}{T^2}\right) + 2\, a_{x2}\, m\, k \frac{2\pi}{T} +$$
$$+ \frac{e^2}{V} a_{x2} \left[3\, k^2 \frac{2\pi}{T} - \left(\frac{2\pi}{T}\right)^3\right] = 0$$

$$a_{x2}\, m \left(\frac{4\pi^2}{T^2} - k^2\right) - \mathfrak{f}\, a_{x2} + \frac{e^2}{V} a_{x2} \left(-k^3 + 3\, k \frac{4\pi^2}{T^2}\right) - 2\, a_{x1}\, m\, k \frac{2\pi}{T} +$$
$$+ \frac{e^2}{V} a_{x1} \left[-3\, k^2 \frac{2\pi}{T} + \left(\frac{2\pi}{T}\right)^3\right] = 0$$

$$b_{x1}\, m \frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\, b_{x1} - b_{x2} \frac{e^2}{V} \left(\frac{2\pi}{T}\right)^3 + 4\pi\, V^2 e^2 f_1 = 0$$

$$b_{x2}\, m \frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\, b_{x2} + b_{x1} \frac{e^2}{V} \left(\frac{2\pi}{T}\right)^3 + 4\pi\, V^2 e^2 f_2 = 0\,.$$

Uit de eerste en de tweede vergelijking volgt:

$$m \left(\frac{4\pi^2}{T^2} - k^2\right) - \mathfrak{f} + \frac{e^2}{V} \left(-k^3 + 3\, k \frac{4\pi^2}{T^2}\right) = 0$$

$$2\, m\, k + \frac{e^2}{V} \left(3\, k^2 - \frac{4\pi^2}{T^2}\right) = 0\,.$$

waaruit T en k kunnen berekend worden.

a'_{x1} en a'_{x2} zijn willekeurig te kiezen constanten. De grootheden b_{x1} en b_{x2} zijn niet willekeurig, maar worden uit de derde en de vierde vergelijking bepaald op:

$$b_{x1} = \frac{4\pi V^2 e^2 \left[\left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right) f_1 + \frac{e^2}{V}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^3 f_2\right]}{\left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right)^2 + \frac{e^4}{V^2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^6}$$

$$b_{x2} = \frac{4\pi V^2 e^2 \left[-\frac{e^2}{V}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^3 f_1 + \left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right) f_2\right]}{\left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right)^2 + \frac{e^4}{V^2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^6}$$

Wij zullen dit voorstellen door:

$$b_{x1} = p f_1 + q f_2 \qquad b_{x2} = -q f_1 + p f_2$$

De grootheid b hangt dus alleen af van den aard van het molecuul en van de toevallige waarde van de amplitude der electrische kracht op het punt waar het zich bevindt, en niet van de toevallige waarde van de amplitude van de trilling van het molecuul.

$$b_{x1}^2 + b_{x2}^2 = (p^2 + q^2)\,(f_1^2 + f_2^2)\,.$$

De amplitude van b_x is dus $\sqrt{p^2+q^2}$ of $4\pi V^2 e^2$-maal de amplitude van f. Buitendien is de phase van b_x achter bij f. Daar echter alle phasen gelijkelijk voorkomen zal de verdeeling der grootheden $[b_{x1}]$ dezelfde zijn als die der grootheden $[f_1]$, zoodat de kans, dat b_{x1} tusschen bepaalde grenzen ligt, voorgesteld wordt door:

$$\frac{1}{\zeta\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{b_{x1}^2}{\zeta^2}}\, db_{x1} \quad \text{waarin} \quad \zeta = 4\pi V^2 e^2 \varepsilon \quad ^{1}).$$

Om de verdeeling der trillingen te vinden zou men als volgt kunnen redeneeren. Uitgaande van zekeren initiaaltoestand zullen de moleculen hun oorspronkelijke trillingen door uitstraling geheel verliezen. De trillingen in de richting der X-as, die zij uit het veld opnemen, zijn afhankelijk van den f-component der aethertrillingen en niet van den g- en h-component. Daar nu de f-, g- en h-componenten van elkaar onafhankelijk zijn, kunnen de a_x, a_y en a_z, die daardoor opgewekt worden, ook niet van elkaar afhangen, en daar

[1]) Versl. der Kon. Akad. van Wet., Dec. 1899 Blz. 352.

alle richtingen gelijkelijk zullen voorkomen, moet de verdeeling der a's ook de MAXWELL'sche zijn. De kans, dat de grootheid a_{x1} tusschen gegeven grenzen ligt, wordt dus voorgesteld door:

$$\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{a_{x1}^2}{\beta^2}}\, dx_{x1}\,.$$

Om tot deze uitkomst te komen heeft men dus de oplossing der differentiaalvergelijking voor a_x niet noodig. Op deze wijze is de toestand echter nog niet volkomen bepaald. Uit de waarde, voor a_x gevonden, blijkt, dat als een molecuul aan een electrische golf van onveranderde intensiteit was blootgesteld, het na oneindigen tijd de amplitude b zou aangenomen hebben. Bevindt zich nu een molecuul in een gebied, waar de amplitude der electrische kracht een bepaalde waarde heeft, dan zal het reeds eenigen, zij het ook korten, tijd in een gebied geweest zijn, waar de amplitude der electrische kracht niet veel daarvan afweek. Het zal dus reeds een gedeelte van de amplitude b hebben aangenomen. De kans voor inwerking van een kracht f op een molecuul met een trilling a_x wordt dus niet eenvoudig voorgesteld door:

$$\frac{1}{\varepsilon^2\pi}\, e^{-\frac{f_1^2+f_2^2}{\varepsilon^2}}\; \frac{1}{\beta^2\pi}\, e^{-\frac{a_{x1}^2+a_{x2}^2}{\beta^2}}\; df_1\; df_2\; da_{x1}\; da_{x2}\;,$$

zooals het geval zou zijn, als electrische kracht en trilling van elkaar onafhankelijk waren; maar die grootheden zijn van elkaar afhankelijk.

Gold voor de kans van inwerking bovenstaande uitdrukking dan zou de bewegingswijze voldoen aan voorwaarden geheel overeenkomende met die, welke BOLTZMANN bij moleculaire warmtebeweging stelt, opdat die beweging „moleculair ongeordend" kan genoemd worden. Inderdaad is de bewegingswijze hier echter moleculair geordend en wel wat ik zou willen noemen *gedeeltelijk geordend*. *Volstrekt geordend* zou de toestand dan zijn, als de a_{x1} geheel door de f bepaald was; b.v. als de a_{x1} overal de waarde b_{x1} aangenomen had. De bewegingswijze zal in hooger mate geordend zijn naarmate de grootheid

$$\left[\frac{df_1}{dt} = \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_1}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial f_1}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial f_1}{\partial z}\frac{dz}{dt}\right]$$

kleiner is. Hierin stelt $\frac{\partial f_1}{\partial t}$ voor de fluctie van f_1 in een stilstaand punt; $\frac{df_1}{dt}$ de totale fluctie der grootheid f_1 voor een molecuul, dat zich beweegt met een snelheid, waarvan de componenten zijn $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ en $\frac{dz}{dt}$.

De wet volgens welke de beweging geordend is, heb ik echter nog niet kunnen vinden.

Op het eerste gezicht kan het misschien vreemd schijnen, dat de evenwichtstoestand, en dus de toestand van maximum-entropie een zekere ordening zou bezitten, terwijl wij bij de moleculaire warmtebeweging van een gas de volstrekte ongeordendheid als voorwaarde voor maximum-entropie beschouwen. Om deze schijnbare tegenspraak op te lossen moeten wij er op letten, dat wij hier met de werking van krachten te doen hebben. Nu weten wij, dat de werking van uitwendige krachten, die zoo langzaam van punt tot punt veranderen, dat zij constant mogen gedacht worden over gebieden, die, hoewel klein, toch nog meetbaar zijn en zeer veel moleculen bevatten, (b.v. de zwaartekracht) veroorzaakt, dat in den stand van maximum-entropie de densiteit niet overal dezelfde is, dus dat er een „molaire ordening" optreedt. Maar dan is het ook niet te verwonderen dat de electrische krachten der straling, die niet constant mogen gedacht worden over gebieden van meetbare grootte, een „moleculaire ordening" zouden te weeg brengen.

Zoo wij er echter al in geslaagd waren, de ordening tengevolge van de electrische krachten na te gaan, dan zouden wij toch den waren toestand nog niet gevonden hebben. De invloed der botsingen namelijk mag waarschijnlijk niet verwaarloosd worden. Zoo de onderlinge botsingen der moleculen op geheel ongeordende wijze plaats hadden, zouden zij de mate van ordening ongetwijfeld doen afnemen en den toestand meer tot een ongeordenden doen naderen. De bewegingswijze is echter niet slechts gedeeltelijk geordend met betrekking tot de inwerkingen der electrische krachten op de moleculen, maar ook met betrekking tot de onderlinge botsingen der moleculen. Om dit in te zien beschouwen wij twee moleculen, die elkaar reeds zeer dicht zijn genaderd. De krachten door de omringende moleculen uitgeoefend zullen dan op beide ongeveer gelijk zijn en strekken om hun inwendige beweging meer en meer gelijk te stemmen. Buitendien absorbeert elk der moleculen een gedeelte der energie door het andere uitgezonden. Door deze twee oorzaken ontstaat een gedeeltelijke orde in de botsingen der moleculen, waarvan 't mij niet mogelijk

voorkomt den invloed na te gaan zonder zeer speciale hypothesen over het mechanisme en zelfs den vorm der moleculen te maken, waarvoor ons vooralsnog alle gegevens ontbreken.

Er is echter nog een andere moeilijkheid, die mij er aan doet twijfelen of de beschouwingen van BOLTZMANN over de inwendige beweging wel van toepassing zijn op de beweging, die oorzaak is van straling.

Volgens BOLTZMANN toch zou de inwendige energie moeten toenemen evenredig met die der progressieve beweging der moleculen, d.w.z. met de temperatuur. Volgens de wet van STEFAN is de uitgezonden energie evenredig met de vierde macht der temperatuur. Deze twee uitkomsten zijn slechts te rijmen door aan te nemen dat de absorptie sterk afneemt, als de temperatuur stijgt.

Feitelijk geldt de wet van STEFAN voor de totale hoeveelheid uitgezonden licht, en mag misschien alleen toegepast worden voor gevallen waar een continu spectrum wordt uitgezonden. De golflengte, die het sterkst vertegenwoordigd is, is bij een continu spectrum echter ook afhankelijk van de temperatuur, zoodat voor het licht van een bepaalde golflengte de wet van STEFAN niet geldt. Toch is die verschuiving van de sterkst vertegenwoordigde golflengte niet zoo groot, dat de wet van STEFAN niet bij benadering zou zijn toe te passen.

Denken wij nu, dat inderdaad de energie met de temperatuur evenredig toeneemt, en dus de grootheid δ[1]) met den wortel uit de temperatuur. Stellen wij twee temperaturen voor door T_1 en T_2, de bij die temperatuur uitgezonden lichtsterkten door I_1 en I_2 en de bijbehoorende grootheden δ en ε[2]) door δ_1 en δ_2 en door ε_1 en ε_2 dan hebben wij met verwaarloozing van de, een punt onmiddellijk omringende moleculen :

$$\frac{T_1^4}{T_2^4} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2} = \frac{\delta_1^2 \int \frac{e^{-2\mu_1 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2}\, d\tau}{\delta_1^2 \int \frac{e^{-2\mu_2 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2}\, d\tau}$$

of:

$$\frac{T_1^3}{T_2^3} = \frac{\int \frac{e^{-2\mu_1 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2}\, r^2\, dr \sin\varphi\, d\varphi\, d\Theta}{\int \frac{e^{-2\mu_2 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2}\, r^2\, dr \sin\varphi\, d\varphi\, d\Theta} = \frac{\int_0^\infty e^{-2\mu_1 r}}{\int_0^\infty e^{-2\mu_2 r}} = \frac{1/\mu_1}{1/\mu_2}$$

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Dec. 1899, Dl. VII, p. 350.
[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Dec. 1899, Dl. VII, p. 352.

LORENTZ [1]) heeft afgeleid, dat μ (zijn grootheid α) omgekeerd evenredig met den wortel uit de temperatuur is. En ofschoon nu zoowel de wijze, waarop ik er toe ben gekomen de absorptie omgekeerd evenredig met de derde macht van de temperatuur te stellen, als die, waarop LORENTZ vond, omgekeerd evenredig met den wortel uit de temperatuur, slechts grove benaderingen zijn, toch wijken deze uitkomsten te sterk af, om dit alleen aan de verwaarloozingen toe te schrijven.

Er moet dus ergens eene onjuiste onderstelling gedaan zijn. En dan zou ik in de eerste plaats twijfelen aan de juistheid van de veronderstelling, dat voor alle inwendige bewegingen de energie evenredig aan de energie der progressieve beweging der moleculen moet toenemen. Ik zou dus vermoeden, dat bij de botsingen werkingen optreden, die veroorzaken, dat de energie van de inwendige bewegingen, die straling veroorzaken bij stijging der temperatuur, sterker toeneemt dan de energie der progressieve beweging der moleculen.

Scheikunde. De Heer LOBRY DE BRUYN biedt voor het Verslag eene mededeeling aan van Prof. A. F. HOLLEMAN: „*Over de vorming van trisubstituenten van benzol uit disubstituenten.*"

Zooals het vorige jaar (in het Recueil) werd medegedeeld [2]) ontstaan bij de nitratie van *benzoëzuur* bij 0° de drie mogelijke isomeren in de verhouding:

18.5 ortho : 80.2 meta : 1.3 para.

In gemeenschap met den heer B. R. DE BRUYN heb ik nu bepaald, dat bij de nitratie van *nitrobenzol* bij 0° de drie mogelijke isomeren in de verhouding:

6.4 ortho : 93.5 meta : 0.1 para

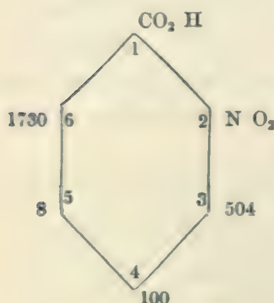
gevormd worden, althans de hoeveelheid p-dinitrobenzol lag beneden 0.2.

Wanneer men nu nagaat — voor zoover dit op het oogenblik mogelijk is — welke relatieve hoeveelheden der isomere dinitrozuren bij de nitratie der mononitrobenzoëzuren zijn verkregen, dan valt het op, dat het diegenen zijn die in hoofdzaak ontstaan, waarvoor het product dezer verhoudingscijfers het grootst is.

---

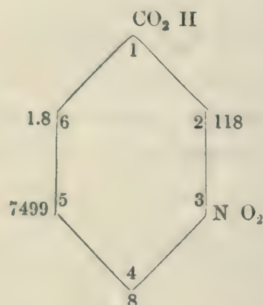
1) Versl. Kon. Akad. v. Wet. April 1898, Dl. VI, blz. 559.
2) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1899.

Bij de nitratie van o-nitrobenzoëzuur is het produkt voor de nog onbezette plaatsen in de benzolkern, zooals op onderstaand schema is aangegeven:



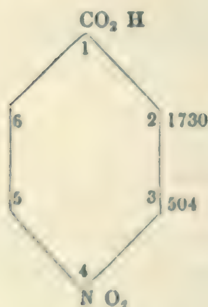
Het is dus de plaats 6, waarvoor dit het grootste is; inderdaad ontstaat hier voornamelijk het zuur 1, 2, 6.

Bij de nitratie van m-nitrobenzoëzuur is het product voor de nog onbezette plaatsen:



Door de groote waarde van het produkt voor plaats 5 is te verwachten, dat zuur 1, 3, 5 hoofdprodukt zal zijn, terwijl de anderen slechts in zeer geringe hoeveelheid zullen ontstaan. Inderdaad is 1, 3, 5 het eenige hierbij tot nu toe verkregen dinitrozuur.

Bij de nitratie van p-nitrobenzoëzuur zijn genoemde produkten:



Nu verkregen Hübner en Stromeyer bij dit proces het zuur 1, 2, 4, en eerst later, bij de verwerking van veel materiaal, isoleerden Claus en Halberstadt ook het zuur 1, 3, 4, dat dus zeker in geringere hoeveelheid gevormd wordt.

Bij de nitratie van chloorbenzol bij 0° ontstaat, als men zorgvuldig alle reactieproducten verzamelt, eene halfvaste krystalmassa die, gesmolten, bij 54° begint te stollen. Zooals bekend is ontstaan bij deze nitratie ortho- en parachloornitrobenzol; of ook de metaverbinding in geringe hoeveelheid gevormd wordt, zal nog verder moeten blijken; in allen gevalle is hare aanwezigheid in de geni-

treerde massa niet in de literatuur vermeld. Aangezien p. Cl-NO_2-benzol bij 82° smelt, ortho bij 32°, blijkt uit dit stolpunt, dat de paraverbinding zeer overwegend is, zoodat men de verhouding zal hebben: ortho weinig, meta sporen, para zeer veel. Brengt men dit weer in verband met de verhouding waarin de drie nitrobenzoëzuren ontstaan, dan moet volgens het bovenstaande bij de nitratie van orthochloorbenzoëzuur het zuur 1 : 2 : 5 ($CO_2H = 1$) in verreweg de grootste hoeveelheid ontstaan, benevens kleine hoeveelheden 1 : 2 : 3; bij de nitratie van m-chloorbenzoëzuur in hoofdzaak 1 : 3 : 6, in kleinere hoeveelheid 1 : 3 : 2, de andere isomeren in zeer ondergeschikte hoeveelheden; bij de nitratie van p-chloorbenzoëzuur zoo goed als uitsluitend het zuur 1 : 4 : 3. Dit sluit geheel op het onderzoek, onlangs door den heer MONTAGNE [1]) gedaan.

In de literatuur vindt men slechts zeer zelden opgaven over de verhouding waarin bij nitraties van benzolderivaten de isomeren ontstaan; meestal bepaalde men zich tot eene opgave van „hoofdprodukt" of „veel" van dit, „weinig" van het andere isomeer, enz. Met behulp van zulke opgaven kan men eenigszins nagaan, of bovenstaande regel meer algemeen doorgaat. Inderdaad schijnt dit het geval te zijn. Niet alleen bepaalt zich dit tot nitraties, maar ook bij de invoering van broom en chloor vond ik vele gevallen vermeld, waarbij zich liet vooruitzien welk der mogelijke isomeren hoofdprodukt is.

Het zal nu nog de vraag zijn, of de verhouding, waarin de isomere trisubstituenten ontstaan, ook overeenkomt met de verhouding die door de bovenbedoelde produkten wordt aangegeven, m. a. w. of men de verschijnselen bij de vorming van trisubstituenten op deze wijze ook quantitatief kan verklaren. Onderzoekingen in deze richting zijn in mijn laboratorium in gang.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt voor het Verslag eene mededeeling aan van den Heer ERNST COHEN getiteld: „*De Enantiotropie van het tin*" (IV).

1. Op de 65e Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte te Nürnberg in 1893 gehouden [2]), deelde H. STOCKMEIER mede, dat het dak van de Post te Rothenburg a. T., dat uit gegoten tinnen

---

[1]) Dissertatie, Leiden 1899.

[2]) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. 65e Versammlung zu Nürnberg (11—15 Sept. 1893), S. 97.

platen bestond, gecorrodeerd was (aan tinpest leed, zie Verslagen Kon. Akad. 1899, p. 105).

In verband met hetgeen hem uit de oudere litteratuur bekend geworden was, schreef hij het verschijnsel aan de lage temperatuur toe, die te Rothenburg geheerscht had.

Nu deelde STOCKMEIER echter tevens mede, dat het uit geplette tinnen platen bestaande dak van den stadhuistoren, die naast de Post staat en dus onder dezelfde omstandigheden van temperatuur verkeerd had, volkomen gaaf gebleven was.

Ten einde van dit verschijnsel een verklaring te geven, haalt STOCKMEIER een onderzoek van LEWALD [1]) aan, die het uiteenvallen van het tin bij lage temperatuur, zooals het door FRITZSCHE te Petersburg was waargenomen, aan den vorm (blokvorm) en de wijze der fabrikatie toeschrijft en niet, gelijk hij uitdrukkelijk zegt, aan de physische eigenschappen der materie.

LEWALD zegt: „es ist nun nicht richtig zu sagen: Zinn hat die Eigenschaft bei circa — 35° C. seine Struktur zu ändern und zu zerfallen, sondern bloss Zinn, *welches in Blockformen gegossen*, zeigt dieses Verhalten."

Hij gelooft, dat de tinkristallen bij de afkoeling van het gegoten tin in spanning geraken. „Es muss daher einen Temperaturgrad geben, bei dem die Spannung der Kristalle einen solchen Grad erreicht, dass sie zum Zerfallen der Blöcke führt."

Om te bewijzen, dat alleen gegoten, niet geplet tin, het uiteenvallen toont, zegt hij: „wer sich hiervon überzeugen will, der giesse sich eine Zinnstange van circa 1 Quadratzoll Querschnitt, lasse dieselbe einmal durch ein Vorkaliber eines Rundeisenwalzwerkes gehen, schneide sich ein beliebiges Stück ab, setze dasselbe einer Kälte von — 40° C. und darüber aus, und das Zinn wird *nicht* zerfallen.

2. Nu hadden de vroeger beschreven proeven [2]) ons geleerd, dat niet slechts tin in blokvorm maar ook in poedervorm den overgang in de grauwe modifikatie vertoont.

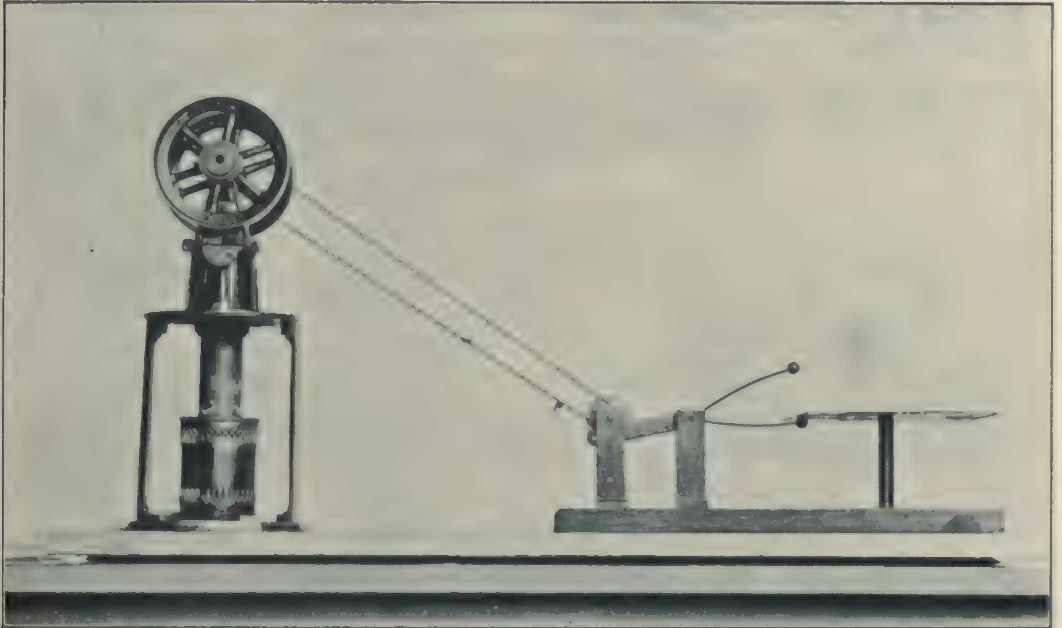
Waar men met tinvijlsel te maken heeft, kan men zeker niet meer aan het bestaan van spanningen, zooals LEWALD die zich (vaag) voorstelde, gelooven. Buitendien echter valt dit vijlsel, wanneer het in de grauwe modifikatie is overgegaan, in zulk fijn stof uiteen, dat onder die omstandigheden nog minder reden voor het bestaan van spanningen bestaat.

---

[1]) Das Ausland 1870, S. 71. Dinglers polytechn. Journal 196 (1870) 369.

[2]) Zie Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1899, 36, 107, 232. Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 30. 600, (1899).

ERNST COHEN: De Enantiotropie van het Tin (IV).



Het feit, dat grauw tin na terugvoering in de witte modifikatie telkens weer in den grauwen vorm overgevoerd kan worden, is buitendien geheel in strijd met LEWALD's opvatting en bewijst, dat de „corrosie" van het tin een eigenschap der materie is en niet, gelijk LEWALD meent, een gevolg van den aard der fabrikatie (gieten, pletten).

3. De verklaring door STOCKMEIER gegeven voor het verschillend gedrag der tinbedekkingen der beide gebouwen te Rothenburg is dus niet steekhoudend in het licht onzer onderzoekingen en er mocht verwacht worden, dat ook het tin van den stadhuistoren, die met geplette tinplaten bedekt was mettertijd de corrosie zou vertoonen. Dat die opvatting juist was, moge de volgende mededeeling bewijzen, die ik eenige dagen geleden van Dr. STOCKMEIER te Nürnberg ontving: . . . . . „Ich selbst habe ja gelegentlich der Naturforscher-versammlung in Nürnberg, bei welcher ich über die eigentümlichen Erscheinungen der Veränderung der Zinnbedachung des Postturmes in Rothenburg vortrug, gefühlt, dass die Thatsache, wonach die Zinnbedachung des Postturmes zerstört war, die des benachbarten Rathausturmes aber intakt blieb, durch die damals eben noch als richtig anerkannten LEWALD'schen Beobachtungen sehr gesucht erklärt werden musste. Allein eine andere Erklärungsweise stand damals nicht zur Verfügung.

Nachdem sich nunmehr gezeigt hat, dass auch an der Bedachung des Rathausturmes in Rothenburg an einer Stelle die Bildung der grauen Modifikation des Zinns auftritt, ohne dass unterdessen eine so tiefe Temperatur wie im Jahre 1893 *geherrscht hätte*, kann man wohl der Annahme huldigen dass durch Verwehen kleiner Teilchen des grauen Zinnes vom benachbarten Postturm auf die Bedachung des Rathausturmes, die Erscheinung vor sich ging."

Er heeft dus „infectie" plaats gehad.

4. Ook naar den invloed, dien trillingen op de omzetting van het witte tin in de grauwe modifikatie kunnen uitoefenen, heb ik een onderzoek ingesteld. Ik wensch voorop te stellen, dat de proeven, in die richting mij een negatief resultaat geleverd hebben. Wanneer ik hier omtrent de methode eenige mededeelingen geef, is het, om anderen op te wekken die proeven onder gunstiger omstandigheden te herhalen dan onder die, waarover ik beschikken kon.

ERDMANN [1]) en HJELT [2]) hebben de „tinpest" aan orgelpijpen

---

[1]) Journal für pract. Chemie. 52, 428 (1851).

[2]) Ofversigt of Finska Vetensk. Soc. förhandlin. 32.

waargenomen. ERDMANN zoekt de verklaring in de trillingen, die de pijpen ondergaan. Ofschoon wij nu weten, dat trillingen alléén het verschijnsel niet te voorschijn kunnen roepen, (boven 20° C. is dit immers onmogelijk!) zoo scheen het mij toch der moeite waard te onderzoeken, of mechanische werkingen de omzetting niet kunnen bevorderen, wanneer men zich beneden de overgangstemperatuur bevindt. Het is immers bekend, dat schok of stoot een metastabiel evenwicht kan opheffen. Men denke slechts aan het uitkristalliseeren van vele oververzadigde oplossingen en onderkoelde stoffen [1]), benevens aan de spontane gasuitscheiding uit oververzadigde gasoplossingen onder die omstandigheden [2]).

Op het gebied van explosiestoffen hebben de onderzoekingen van ABEL, NOBEL, CHAMPION, PELLET, BERTHELOT, THOMSEN, SPRINGMÜHL e. a. feiten aan het licht gebracht, die aan deze verschijnselen herinneren.

Golfbewegingen en andere periodieke trillingen kunnen aanleiding geven tot ontploffingen, ook wanneer hare intensiteit betrekkelijk gering is. Joodstikstof explodeert niet op een plaat of snaar van lagen toon, wèl wanneer de plaat of de snaar een hoogen toon geeft.

Bij de bespreking van het inleiden van explosies door de ontploffing van andere stoffen, zegt LOTHAR MEYER: „Wahrscheinlich hängen diese Unterschiede von dem Rythmus der durch die Explosionen erzeugten Erschütterungen in der Art ab, dass nur durch Schwingungen von bestimmter Wellenlänge die Atome in Mitschwingungen versetzt, dadurch aus ihren labilen Gleichgewichtslagen weiter als gewöhnlich hinausgeführt werden und dann in stabile Lagen übergehen."

Al is deze voorstelling van vaagheid niet vrij te pleiten, zoo scheen het, gelijk boven gezegd, mij toch der moeite waard (in verband met de waarnemingen aan orgelpijpen) het gewone tin beneden de overgangstemperatuur aan trillingen bloot te stellen.

Daar mij niet bekend was of orgelpijpen van bepaalde toonhoogte de corrosie sterker vertoond hadden dan andere, koos ik als trillingsbron, waaraan het tin werd blootgesteld, eene CHLADNI'sche plaat, die een sterk ratelend geluid gaf.

Nevensgaande reproductie eener photographie stelt den toestel voor:

---

[1]) Zie o. a. O. LEHMANN, Molecularphysik. 1 (1888) 189.

Bij salol treedt volgens OSTWALD's waarnemingen de stolling niet in bij hevige beweging! Zie ook LOTHAR MEYER, Dynamik der Atome (1883) 397.

[2]) LEHMANN, Molecularphysik 2 (1888) 117; (Zeitschrift für phys. Chemie, 22 (1897) 289; BERTHELOT, Les matières explosives 1 (1883) 130.

Rechts staat de ijzeren plaat, die door twee koperen hamers in sterke trilling wordt gebracht. De hamers zijn verbonden aan een excentriek, die met behulp van een koord door een heeteluchtmotor van HEINRICI in snelle draaiing wordt gebracht.

De geheele toestel, die in den kelder werd opgesteld, bevond zich gedurende de proef bij een temperatuur tusschen + 5° en + 12° C., dus steeds beneden het overgangspunt. De plaat werd gedurende 3 maanden dag en nacht in trilling gehouden. Het tin (in plaatvorm) was door koperdraad op de plaat bevestigd.

Gelijk reeds gemeld werd, kon ik geen omzetting aan het tin waarnemen.

Beschikt men echter over een omgeving, waar de toestel gedurende zeer langen tijd b.v. beneden nul graden gehouden kan worden, dan zouden door bevestiging van een dilatometer, met tin gevuld, op de plaat en vergelijking van dezen met eenen daarnaast, zeer gemakkelijk de intredende verschijnsels bestudeerd kunnen worden.

5. Opgaven in oudere litteratuur en mededeelingen, die mij in den laatsten tijd van verschillende zijden werden gedaan, geven reden om de metalen antimonium, aluminium, mangaan, zilver, koper en lood van hetzelfde standpunt als het tin nader te bestudeeren. Ik hoop in staat te zijn, daarover later nadere meedeelingen te kunnen doen.

Amsterdam, Februari 1900.
Scheikundig Laboratorium der Universiteit.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens Dr. C. VAN EYK te Breda het volgende opstel aan: „*Vorming en omzetting van het dubbelzout Zilvernitraat-Thalliumnitraat.*

1. Zilvernitraat en Thalliumnitraat zijn bij gewone temperatuur rhombisch; bij 159° respectievelijk 142° ondergaan zij een toestandsverandering en worden rhomboëdrisch. Omtrent het al of niet vormen van mengkristallen zijn geen opgaven bekend. RETGERS (Zeitsch. phys. Chem. V, 451) vermeldt het bestaan van een dubbelzout zonder echter op te geven of hij dit verkregen heeft uit de waterige oplossing of uit de smelt. Doel van dit onderzoek is, na te gaan welke kristallen zich uit de smelt van verschillende concentraties (van 100 pCt. $Ag\,NO_3$ tot 100 pCt $Tl\,NO_3$) afzetten en de mogelijke veranderingen, die deze kristallen bij verlaging van temperatuur ondergaan.

2. Bepaling van de smeltlijn.

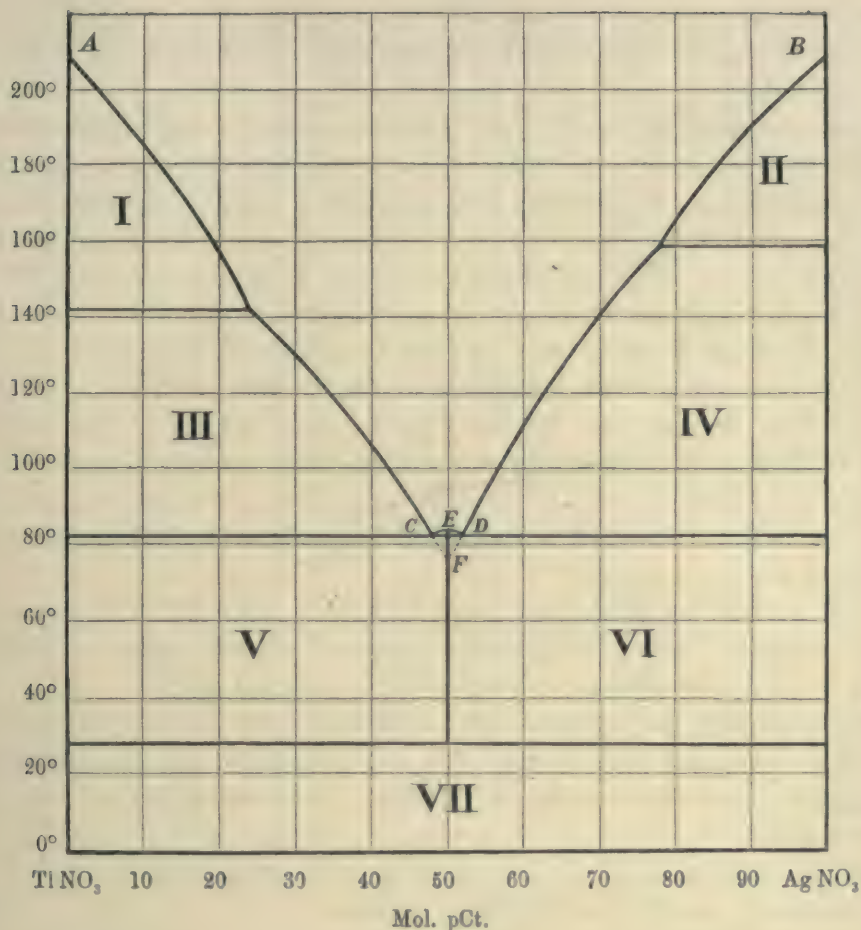
Van mengsels van $Tl\,NO_3$ en $Ag\,NO_3$ van 0 tot 100 pCt. werden de stolpunten waargenomen en het verloop der stolling nagegaan.

Gevonden werd zoowel van $Tl\,NO_3$ als van $Ag\,NO_3$ af een dalend verloop der smeltlijn met een tusschen gelegen dubbelzoutlijntje.

Mol. pCt. $Ag\,NO_3$	Aanvang der stolling.
100	208°.5
94	196°
90	188°.5
87	183°
86	181°
78.5	161°.5
70.5	140°
68	133°
62	116°
54	91°
53	85°
52	81°.6
50	82°.8
48	81°.2
47	85°
41.5	100°.6
40.5	105°
37.5	112°
30.7	129°
22.5	149°
14	173°.5
0	206°

De grafische voorstelling (zie fig.) geeft duidelijker overzicht.

De daarin aangegeven snijpunten *C* en *D* van het dubbelzoutlijntje met de twee dalende takken der smeltlijn zijn niet nauwkeurig te bepalen, daar zoowel de lijn *A C* als *B D* ver beneden die punten te vervolgen is. Zoo begint b. v. het mengsel met 47 mol. pCt. $Ag\,NO_3$ te stollen bij 85°, terwijl zich kristallen afzetten die zwaarder zijn dan de smelt. Bij verlaging van de temp. tot beneden 80° gaat de afzetting dezer kristallen voort tot ineens een groote hoeveelheid dubbelzout zich afscheidt en de temperatuur daarbij stijgt tot 82°.8 De temperatuur, waarbij die plotselinge afscheiding



plaats heeft is bij verschillende proeven verschillend. Een enkele maal pas bij 68°. Hetzelfde heeft plaats bij mengsels met meer dan 50 mol. pCt. $Ag\,NO_3$. Bij het mengsel met 53 mol pCt. $Ag\,NO_3$ b. v. beginnen zich bij 85°.5 kristallen af te zetten, nu lichter dan de smelt. Hierbij kon de afscheiding dezer kristallen ook doorgaan tot 75° en lager, totdat in eens een groote hoeveelheid dubbelzoutkristallen zich afzet en de temperatuur stijgt tot 82°.8.

Het mengsel van 50 mol. pCt. $Ag\,NO_3$ zet van den aanvang af andere kristallen af dan de beide eersten. De kristallen zijn hierbij ongeveer even zwaar als de smelt. Bij dit mengsel scheiden zich de eerste kristallen af bij 82°.8 of, indien oversmelting plaats heeft, dan stijgt toch, zoodra zich kristallen afzetten, de temperatuur tot 82°.8, hetwelk het smeltpunt van het dubbelzout is.

Het smeltpunt E en de beide eutectische punten voor dubbelzout + $Ag\,NO_3$ en dubbelzout + $Tl\,NO_3$ verschillen dus niet merkbaar. Het lijntje $C\ E\ D$ van het dubbelzout loopt dus zeer vlak.

Als gevolg van het feit dat de punten *C* en *D* zoo nabij 50 pCt. liggen, is voor de gesmolten mengsels met veel $Ag NO_3$ of $Tl NO_3$ het stoltraject, d. i. de reeks van temperaturen waarover de stolling verloopt, zeer groot. Zelfs met deze mengsels kunnen ook nog de lijnen *A C* en *B D* door oversmelting van dubbelzout tot voorbij de punten *C* en *D* worden afgeloopen. Zoo werd bij mengsels met 90 pCt. $Ag NO_3$ en met 90 pCt. $Tl NO_3$ nog vloeistof waargenomen bij 80°.

Trad het dubbelzout niet van zelve op dan zou het eutectisch punt *F*, waar de smelt stolt tot een konglomeraat van $Ag NO_3 + Tl NO_3$, kunnen worden waargenomen bij ± 75°.

3. Het verloop van de smeltlijn laat nu, wat betreft den aard der kristallen, die zich afscheiden uit de smelt van 0 tot 48 mol. pCt. $Ag NO_3$ en van 52 tot 100 mol. pCt. $Ag NO_3$, twee mogelijkheden toe, nl. zuiver $Tl NO_3$ en zuiver $Ag NO_3$ zetten zich af òf mengkristallen dezer twee zouten.

Het feit dat mengsels met hoog $Ag NO_3$- en hoog $Tl NO_3$-gehalte eerst nabij 80° geheel gestold zijn, wijst er op dat, indien er menging in de vaste phasen is, deze zeker gering zal zijn.

De scheiding van kristallen en smelt is echter niet zóó volkomen uit te voeren, dat men gemakkelijk uit de analyse der afgescheiden kristallen zou kunnen beslissen of er al of niet een geringe menging plaats heeft.

Nauwkeuriger is dit na te gaan door de bepaling van de overgangspunten van de afgescheiden kristallen.

Aan den $Ag NO_3$-kant zullen de rhomboëdrische kristallen (hetzij dan zuiver $Ag NO_3$ of mengkristallen) die zich bij hooge temperatuur uit de smelt afzetten, bij daling van de temperatuur, nog in aanraking met de smelt, zich omzetten in rhombische, merkbaar aan de vertraging in temperatuurdaling. Zet zich uit de smelt zuiver $Ag NO_3$ af, dan zal die omzetting plaats hebben bij 159°, zetten zich mengkristallen af, dan bij eene temperatuur hooger of lager dan 159°.

Hetzelfde geldt voor de kristallen die zich aan den $Tl NO_3$-kant afzetten. Bij het nagaan van het verloop van de stolling werd bij mengsels aan de $Ag NO_3$-zijde, die hooger stolden dan 160°, dus van 100 tot ± 80 mol. pCt. $Ag NO_3$, de vertraging steeds waargenomen bij 159°.

Zoo aan de $Tl NO_3$-zijde steeds bij 142°.

Hieruit volgt dus dat zich hier aan geen van beide zijden mengkristallen afzetten, of wel mengkristallen met zeer kleine bijmenging.

4. De gestolde mengsels van verschillende concentraties, zijn dus conglomeraten van het dubbelzout met $Ag NO_3$ of met $Tl NO_3$.

Deze ondergaan nu bij verdere verlaging van temperatuur nog eene verandering, reeds te zien met het bloote oog, doordat over de op een objectglas gestolde mengsels bij lage temperatuur een wit scherm komt. Deze omzetting heeft echter te langzaam plaats om de omzettingstemperatuur optisch of thermisch te bepalen, daarom werd de dilatometrische methode toegepast.

Eerst werd een vergelijkende proef genomen om te bewijzen, dat de omzetting in de conglomeraten een omzetting is in het dubbelzout en niet eene van $Ag NO_3$ of $Tl NO_3$ alleen.

Temperatuur	Dilatometer $Tl NO_3$	Dilatometer $Ag NO_3$	Dilatometer 51 pCt. $Ag NO_3$
36°.6	24.1	22.5	57.8
33°.7	31.9	28.3	52.3
31°	35.9	31.4	49.5
28°.6	40.8	35	46.1

Nu werden deze dilatometers afgekoeld tot ± 10° en ongeveer 20 uur bij deze temperatuur gelaten, daarna weer verwarmd tot bovenstaande temperaturen om na te gaan of er verandering van volumen had plaats gehad.

Zoo werd gevonden:

31°	35.9	31.4	34.4

$Tl NO_3$ en $Ag NO_3$ hebben dus geene verandering ondergaan, terwijl het volumen van het mengsel van 51 mol. pCt. $Ag NO_3$ sterk is afgenomen.

Daarna werd voor verschillende mengsels de overgangstemperatuur bepaald

Temperatuur.	Tijd in uren.	Stijging bij mengsels van 40 pCt. $Ag NO_3$	50 pCt. $Ag NO_3$	60 pCt. $Ag NO_3$	70 pCt. $Ag NO_3$
34°.4	4	+ 6.4	+ 6.9	+ 7.2	+ 7.2
30°.9	4	+ 1.4	+ 1.9	+ 1.3	+ 1.5
27°	6	+ 0.5	+ 0.8	+ 0.4	+ 0.5
26°	6	— 0.35	— 0.4	— 0.2	— 0.3
24°	3	— 1.4	— 1.4	— 1.2	— 1.5
19°	1	— 1.4	— 2.0	— 1.8	— 1.6

Bij mengsels van 20 pCt. en van 80 pCt. $Ag NO_3$ is de ligging der overgangstemperatuur nog bepaald kunnen worden tusschen 24° en 29°.

Het schijnt dus wel dat alle mengsels eene zelfde overgangstemperatuur hebben bij 26 à 27°. Door oplosbaarheidsproeven zal uit te maken zijn of bij deze temperatuur het Dubbelzout in eene andere modificatie overgaat of wel zich splitst in de beide zouten.

De volgende phasencomplexen bestaan nu in de verschillende gebieden, welke in de figuur aangeduid zijn:

I.	$Tl NO_3\ \alpha$ + Smelt.	II.	$Ag NO_3\ \alpha$ + Smelt.
III.	$Tl NO_3\ \beta$ + Smelt.	IV.	$Ag NO_3\ \beta$ + Smelt.
V.	$Tl NO_3\ \beta$ + Dubbelzout.	VI.	$Ag NO_3\ \beta$ + Dubbelzout.

Gebied VII zal omvatten het complex $Tl NO_3\ \beta + Ag NO_3\ \beta$ of wel in tweeën gedeeld moeten worden voor de gebieden van elk dezer zouten met de nieuwe Dubbelzout-modificatie.

Wiskunde. — De Heer P. H. SCHOUTE biedt eene mededeeling aan: „*Over rationale ruimtekrommen.*"

1. Zijn P_1, P_2, P_3, P_4, . . . opvolgende punten eener gegeven ruimtekromme R, dan kan men zoowel het middelpunt van den in het vlak $P_1 P_2 P_3$ gelegen cirkel $P_1 P_2 P_3$ als dat van den bol $P_1 P_2 P_3 P_4$ beschouwen. Bij samenvalling der op de kromme aangenomen punten in een zelfde punt P is de grensstand van het eerste punt dan het middelpunt C_p van den kromtecirkel, die van het tweede het middelpunt B_p van den kromtebol, d.i. het middelpunt van spherische kromming van R in P. Doorloopt P de gegeven kromme R, dan beschrijven C_p en B_p met R in verband staande ruimtekrommen, van welke de laatste mede de keerkromme is van het ontwikkelbaar oppervlak door de normaalvlakken van R omhuld; deze meetkundige plaats van middelpunten B_p van spherische kromming mag door het symbool R_b worden aangeduid.

Uit de bekende stelling, volgens welke de snijlijn c van twee vlakken α, β loodrecht op de elkaar snijdende lijnen a en b aangebracht loodrecht staat op het vlak γ dier lijnen a, b, volgt nu, dat omgekeerd de kromtevlakken van R eveneens loodrecht staan op de overeenkomstige raaklijnen van R_b. Wijl deze kromtevlakken van R echter niet tevens door de raakpunten der overeenkomstige raaklijnen van R_b gaan, zijn ze geen normaalvlakken van R_b en is de betrekking tusschen de krommen R en R_b in het algemeen

dus niet wederkeerig. Een bekend merkwaardig aan de transcendente ruimtekrommen ontleend voorbeeld, waar deze wederkeerigheid inderdaad optreedt, vormt de schroeflijn; voor deze kromme vallen trouwens de beide meetkundige plaatsen van de punten R_c en R_b samen.

Gaan we nog een stap verder en onderstellen we, dat P_1, P_2, P_3, P_4, P_5,.. opvolgende punten zijn van een gegeven kromme R, die wel vervat is in een ruimte met vier afmetingen doch niet in een driedimensionale ruimte, welke kromme we daarom een „gewrongen ruimtekromme" noemen, dan doet zich naast de middelpunten van kromtecirkel en kromtebol het middelpunt H_p van de kromtehyperspheer voor, die de grensstand is van de hyperspheer $P_1 P_2 P_3 P_4 P_5$ bij samenvalling der vijf bepalende punten in het punt P der gegeven kromme. We hebben dan met een derde meetkundige plaats R_h te doen en kunnen deze beschouwingen tot in een ruimte met een willekeurig gegeven aantal afmetingen voortzetten.

In de volgende bladzijden wenschen we met betrekking tot de algemeene rationale ruimtekrommen R^n_s van den n^{den} graad, die wel vervat is in een ruimte met s maar niet in een ruimte met $s-1$ afmetingen, enkele kenmerken af te leiden van de meetkundige plaats R_h van het middelpunt van hyperspherische kromming van den hoogsten rang.

2. „De van klasse tot graad voortschrijdende rij der kenmerkende „getallen van de meetkundige plaats R_h der middelpunten van hyper„spherische kromming van den hoogsten rang behoorende bij de „algemeene rationale ruimtekromme R^n_s is

$$3n-2, \quad 2(3n-3), \quad 3(3n-4), \; \ldots \; s(3n-s-1)."$$

Om dit te bewijzen stellen we R^n_s voor door de vergelijkingen

$$x_i = \frac{\alpha_i}{\nu}, \qquad (i = 1, 2, \ldots s) \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

op rechthoekige assen, waarin de symbolen $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_s$ en ν veeltermen van den n^{den} graad in een zekeren parameter t aanduiden. Stellen de vergelijkingen

$$\frac{\alpha_i}{\nu} = a_i + \frac{\beta_i}{\nu}, \qquad (i = 1, 2, \ldots s)$$

de uitvoering der deeling van ν op de s veeltermen α_i voor, waarbij

de s grootheden a_i van t onafhankelijk zijn en de s nieuwe veeltermen β_i hoogstens tot den $n-1$sten graad in t opklimmen, dan is het duidelijk, dat de evenwijdige verplaatsing van het coördinatenstelsel beantwoordende aan de transformatieformules

$$x_i = \xi_i + a_i, \qquad (i = 1, 2, \ldots s)$$

de oorspronkelijke parameterstelling (1) van R_s^n tot

$$\xi_i = \frac{\beta_i}{\nu}, \qquad (i = 1, 2, \ldots s) \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

vereenvoudigt. We herhalen, dat deze vereenvoudiging hierin bestaat, dat de s veeltermen β_i slechts tot den $n-1$sten graad in t opklimmen.

Duiden verder β'_i en ν' de differentiaalquotienten van β_i en ν naar t aan, dan stelt

$$\nu \sum_{i=1}^{s} (\beta'_i \nu - \beta_i \nu') \xi_i = \sum_{i=1}^{s} (\beta'_i \nu - \beta_i \nu') \beta_i \quad \ldots \quad (3)$$

de normaalruimte met $s-1$ afmetingen van R_s^n in het punt (2) met de parameterwaarde t voor. Deze vergelijking is van den $3n-2$den graad in t, wat het beweerde bewijst. Want de omhullende van een ruimte met $s-1$ afmetingen, waarvan de vergelijking een parameter tot den $k$den graad bevat, heeft tot kenmerkende getallen

$$k, \quad 2(k-1), \quad 3(k-2), \ldots \quad s(k-s+1).$$

Met behulp van de nu bewezen algemeene stelling vinden we van $n=2$ tot $n=10$ het volgende schema voor de algemeene rationale ruimtekromme van minimum graad:

$s = n = 2$ . . . 4, 6,
$s = n = 3$ . . . 7, 12, 15,
$s = n = 4$ . . . 10, 18, 24, 28,
$s = n = 5$ . . . 13, 24, 33, 40, 45,
$s = n = 6$ . . . 16, 30, 42, 52, 60, 66,
$s = n = 7$ . . . 19, 36, 51, 64, 75, 84, 91,
$s = n = 8$ . . . 22, 42, 60, 76, 90, 102, 112, 120,
$s = n = 9$ . . . 25, 48, 69, 88, 105, 120, 133, 144, 153,
$s = n = 10$ . . . 28, 54, 78, 100, 120, 138, 154, 168, 180, 190.

De eerste regel hiervan zegt, dat de ontwondene van een algemeene kegelsnee een kromme van de vierde klasse en den zesden graad is; de tweede regel duidt aan, dat de meetkundige plaats R_b van de algemeene kubische ruimtekromme R_3^3 een ruimtekromme van de klasse 7, den rang 12 en den graad 15 is, enz.

Beschouwt men als naar gewoonte de coëfficiënten $u_1, u_2 \ldots u_s$ van de vergelijking $\Sigma u_i \xi_i = 0, (i = 1, 2, \ldots s)$ als de tangentiëele coördinaten van de ruimte met $s-1$ afmetingen door die vergelijking voorgesteld, dan volgt uit (3) voor de normaalruimte

$$u_i = - \frac{\nu (\beta_i' \nu - \beta_i \nu')}{\sum\limits_{i=1}^{s} \beta_i (\beta_i' \nu - \beta_i \nu')}, \quad (i = 1, 2, \ldots s), \quad . \quad (4)$$

welke voorstelling van R_h in de ruimte met s afmetingen dualistisch tegengesteld is aan de voor R_s^n gegevene. Verkort duiden we haar in den vorm

$$u_i = \frac{\tau_i}{\tau_0}, \quad (i = 1, 2, \ldots s) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

aan.

3. De graad der vergelijking (3) of die der vormen τ van (5), alles in t, kan zich onder bepaalde omstandigheden verlagen. Deze zijn schijnbaar van vijfderlei aard, doch werkelijk terug te brengen tot de volgende twee gevallen:

a). De vergelijking $\nu = 0$ heeft gelijke wortels.

b). De vergelijkingen $\beta_i = 0$, $(i = 1, 2, \ldots s)$ hebben gemeenschappelijke gelijke wortels.

We gaan thans den invloed van elk dier beide onderstellingen op de klasse van de meetkundige plaats R_h na.

3^a. Als $t = t_1$ een k-voudige wortel is van $\nu = 0$, is deze waarde tevens een $k-1$-voudige wortel van $\nu' = 0$ en elk der vormen τ van (5) en dus ook (3) door $(t-t_1)^{k-1}$ deelbaar. De kromme R_h is dan van de klasse $3n - k - 1$.

De substitutie $t - t_1 = \frac{1}{t'}$ doet het geval van den k-voudigen wortel t_1 van $\nu = 0$ een schijnbaar geheel anderen vorm aannemen. Zij doet nl. de vergelijkingen (2) overgaan in

$$\xi_i = \frac{\gamma_i}{\mu}, \quad (i = 1, 2, \ldots s), \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

waarbij de s vormen γ_i veeltermen van den n^{den} graad in t' zonder bekenden term voorstellen, terwijl μ slechts tot den $n-k^{\text{den}}$ graad in t' opklimt; zij voert dus tot het geval, dat $\mu = 0$ als vergelijking van den n^{den} graad beschouwd een k_1-voudigen wortel $t' = \infty$ bezit. Daardoor worden de s vormen $\tau_i, (i = 1, 2, \ldots s)$ van (5) veeltermen van den graad $3n - 2k - 1$ in t', terwijl τ_0 tot den $3n - k - 1^{\text{sten}}$ graad in t' opklimt. Dan is de overeenkomstige vergelijking (3) mede van den graad $3n - k - 1$ in t' en blijft R_h dus naar behooren van de klasse $3n - k - 1$.

In het voorbijgaan maken we er opmerkzaam op, dat, nu μ van lageren dan den n^{den} graad is, een evenwijdige verplaatsing van het coördinatenstelsel niet meer bij machte is den graad van al de s veeltermen γ_i tegelijk te verlagen, wijl dit insluiten zou, dat hierdoor tevens de graad van R_s^n verlaagd kon worden.

De hier behandelde bijzonderheid heeft betrekking op de ligging der oneindig verre punten van R_s^n. Als ν door $(t-t_1)^k$ deelbaar is, zal het bij t_1 behoorende oneindi verre punt der kromme onder de n snijpunten van de kromme met de oneindig verre ruimte met $s-1$-afmetingen, die alle oneindig verre punten der ruimte met s afmetingen bevat, k-maal tellen. Zoo vinden we voor $s = n = 3$:

„De klasse van de meetkundige plaats R_b eener ruimte-ellips of „ruimte-hyperbool is zeven, terwijl dit getal bij de parabolische „hyperbool in zes en bij de ruimte-parabool in vijf overgaat."

Wat we hier vinden, is in volkomen overeenstemming met de bekende resultaten voor $s = n = 2$. Hoewel door een willekeurig punt P van het vlak eener ellips of hyperbool vier normalen dezer krommen gaan, kunnen we uit dit punt slechts drie normalen neerlaten op de parabool, wijl de verbindingslijn van P met het oneindig verre punt P_∞ der parabool als oneigenlijke normaal beschouwd moet worden. Door een willekeurig punt P der ruimte gaan wel zeven normaalvlakken eener ruimte-ellips of ruimte-hyperbool, doch slechts zes normaalvlakken eener parabolische hyperbool en vijf normaalvlakken eener ruimte-parabool, wijl het vlak door de verbindingslijn PP_∞ van P met het oneindig verre raakpunt P_∞ met het vlak V_∞, dat loodrecht staat op de raaklijn p_∞ der kromme in P_∞, voor de eerste een enkel oneigenlijk normaalvlak, voor de tweede de samenvalling van twee oneigenlijke normaalvlakken vertegenwoordigt.

Natuurlijk kan de hier behandelde bijzonderheid zich meermalen voordoen. Bevat $\nu = 0$ de wortels $t_1, t_2, \ldots t_p$ achtereenvolgens $k_1, k_2, \ldots k_p$-maal, waarbij elk der p grootheden k de eenheid overtreft, dan is de klasse van R_b door $3n + p - 2 - \sum_{j=1}^{p} k_j$ voorgesteld.

3^b. Is $t = t_1$ een gemeenschappelijke k-voudige wortel van de s vergelijkingen $\beta_i = 0$, dan is deze waarde tevens een gemeenschappelijke $k-1$-voudige wortel van de s vergelijkingen $\beta'_i = 0$ en zijn de s vormen τ_i van (5) deelbaar door $(t-t_1)^{k-1}$, terwijl τ_0 den factor $(t-t_1)^{2k-1}$ bevat; dan is (3) dus weer door $(t-t_1)^{k-1}$ deelbaar en de kromme R_b van de klasse $3n - k - 1$.

De substitutie $t - t_1 = \dfrac{1}{t'}$ doet ook het hier beschouwde geval een schijnbaar anderen vorm aannemen. Ze voert tot de vergelijkingen (6), waar nu echter de s vormen γ_i veeltermen van den graad $n - k + 1$ in t' zonder bekenden term voorstellen en de noemer een algemeene vorm van den n^{den} graad in t' geworden is. Als vergelijkingen van den n^{den} graad in t' beschouwd bevatten de s vergelijkingen $\gamma_i = 0$ dan den gemeenschappelijken $k-1$-voudigen wortel $t' = \infty$ en den gemeenschappelijken enkelvoudigen wortel $t' = 0$. Hier worden dan de s vormen $\tau_i, (i = 1, 2, \ldots s)$ veeltermen van den graad $3n - k - 1$ in t', terwijl τ_0 slechts tot den graad $3n - 2k - 1$ in t' opklimt. Als boven is de overeenkomstige vergelijking (3) dan weer van den $3n - k - 1^{\text{sten}}$ graad, enz.

Schijnbaar is er behalve de tot nu toe behandelde gevallen, waarin de vergelijking (3) haren graad verlaagt, nog een geheel nieuw geval aan te wijzen, nl. dat, waarin de $s + 1$ vergelijkingen $\beta'_i = 0$, $\nu' = 0$ een gemeenschappelijken k-voudigen wortel $t = t_1$ hebben. We zien echter gemakkelijk in, dat dit schijnbaar nieuwe geval slechts een bijzonder geval uitmaakt van het boven behandelde. Gaan we hier, omdat we aanstonds het coördinatenstelsel toch evenwijdig aan zich zelf moeten verplaatsen, van de vergelijkingen (1) uit, dan is

$$\alpha'_i = (t - t_1)^k \varphi_i^{(n-k-1)}, \quad (i = 1, 2, \ldots s), \quad \nu' = (t - t_1)^k \varphi_0^{(n-k-1)},$$

als de s symbolen $\varphi_i^{(n-k-1)}$ en $\varphi_0^{(n-k-1)}$ veeltermen van den graad $n-k-1$ in t voorstellen. En hieruit volgt dan door integratie

$$\alpha_i = (t-t_1)^{k+1} \psi_i^{(n-k-1)} + b_i, \; (i = 1, 2, \ldots s), \; \nu = (t-t_1)^{k+1} \psi_0^{(n-k-1)} + b_0,$$

waarin de grootheden b_i en b_0 standvastigen zijn. Dus geeft de verplaatsing van het coördinatenstelsel evenwijdig aan zich zelf, gekenmerkt door de transformatieformules

$$x_i = \xi_i + \frac{b_i}{b_0}, \quad (i = 1, 2, \ldots s),$$

ten slotte

$$\xi_i = \frac{(t-t_1)^{k+1} \chi_i^{(n-k-1)}}{\nu}, \quad (i = 1, 2 \ldots s),$$

waardoor we terecht gekomen zijn op het geval, dat de s vergelijkingen $\alpha_i = 0$ behoorende bij (1) een gemeenschappelijken $k+1$-voudigen wortel t_1 bezitten, terwijl bovendien ν na vermindering met een standvastige grootheid b_0 door $(t - t_1)^{k+1}$ deelbaar wordt.

De hier behandelde bijzonderheid doet zich alleen voor als de kromme R_s^n bijzondere punten heeft van een bepaald karakter. Zoo onderstelt reeds het eenvoudigste geval van een gemeenschappelijken dubbelen wortel t_1 van de s vergelijkingen $\beta_i = 0$, dat de oorsprong van elk der coördinaatruimten $\xi_i = 0$ twee der n snijpunten met R_s^n vertegenwoordigt, wat met het oog op de gelijkheid der bij die punten behoorende parameterwaarden alleen dan het geval is, als R_s^n in dit punt een keerpunt vertoont. Deze beschouwing doet ons tevens zien, dat we het geval sub b) niet algemeen genoeg geformuleerd hebben. Immers, hieruit blijkt, dat de bijzonderheid zal intreden, zoodra R_s^n ergens waar ook een keerpunt heeft. Dus moest b) luiden: De vergelijkingen $\alpha_i = 0$, $(i = 1, 2, \ldots s)$ hebben gemeenschappelijke gelijke wortels of een evenwijdige verplaatsing van het coördinatenstelsel kan deze bijzonderheid te voorschijn roepen.

Natuurlijk kan het geval zich voordoen, dat t_1 wel een gemeenschappelijke gelijke wortel van de s vergelijkingen $\beta_i = 0$ is, doch de graad van menigvuldigheid met betrekking tot die vergelijkingen verschilt. Is t_1 een k_1-voudige wortel van $\beta_1 = 0$, een k_2-voudige wortel van $\beta_2 = 0$, enz., dan moet voor k het kleinste der getallen k_i genomen worden.

Gebeurt het p-maal, dat een evenwijdige verplaatsing van het coördinatenstelsel de aangewezen bijzonderheid meebrengt en is voor ieder der overeenkomstige waarden $t_1, t_2, \ldots t_p$ van t telkens $k_1, k_2, \ldots k_p$ het kleinste der getallen k, dan zal $3n + p - 2 - \sum_{i=1}^{p} k_i$ weer de klasse van R_k aangeven.

4. We hebben ons in het voorgaande nummer alleen bemoeid met de klasse van R_h en de andere kenmerkende getallen buiten beschouwing gelaten. We voegen er thans onmiddellijk aan toe, dat de regel, volgens welke de omhullende van een ruimte met $s-1$ afmetingen, waarvan de vergelijking een parameter tot den k^{den} graad bevat, de kenmerkende getallen

$$k, \quad 2(k-1), \quad 3(k-2), \quad \ldots\ldots \quad s(k-s+1)$$

heeft, in het algemeen wijziging behoeft, zoodra een der beide boven besprokene bijzondere gevallen zich voordoet.

In het allereenvoudigste geval van de parabool vinden we bijv. voor de kenmerkende getallen, klasse en graad, van de ontwondene niet 3 en 4, zooals men uit het bovenstaande voor $k=3$ zou verwachten, maar 3 en 3. Zoo zijn in het algemeen in elk der behandelde bijzondere gevallen de getallen k, $2(k-1)$, $3(k-2)$, enz. als een bovenste grens te beschouwen.

Op dit laatste punt komen we in een volgende mededeeling terug.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, de dissertatie van den Heer J. H. ADRIANI: „Stelsels van optische antipoden" en door den Heer SCHOUTE de dissertatie van den Heer E. JENSEMA: „Een krommenbundel van den derden en een krommennet van den vierden graad".

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(7 Maart 1900.)

ERRATA.

Blz. 431 r. 21 v. b. staat $S_1 h_1 c M$ lees $f h_1 c M$

Blz. 434 r. 4 v. b. staat S lees f

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 31 Maart 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren DE BRUIJN, KAMERLINGH ONNES en J. ZEEMAN hebben bericht gezonden dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

De Secretaris deelt mede, dat ingekomen is het bericht van het overlijden van wijlen het rustend Lid der Akademie.

Dr. MARGARETHUS CORNELIS VER LOREN VAN THEMAAT.

In den Heer Ver Loren van Themaat verliest de Afdeeling een harer oudste rustende Leden.

In de jaren van zijn rustend lidmaatschap bezocht hij onze vergaderingen niet meer, en van zijne wetenschappelijke werkzaamheid mochten wij in de laatste jaren ook weinig vruchten zien; doch in zijn vroegere periode heeft hij verdienstelijke bijdragen geleverd, voornamelijk op het gebied van de anatomie der lagere diersoorten, en werden een paar zijner verhandelingen als antwoorden op prijsvragen bekroond.

Zij die het voorrecht hadden hem te kennen, zullen den beminnelijken man met hoogachting herdenken.

Ingekomen zijn:

1°. Schrijven van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid dd. 23 Februari 1900, bericht gevende, dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie orde gesteld is. Dit subsidie is inmiddels ontvangen en aan de Commissie overgemaakt.

2°. Circulaire en Programma van het Congrès géologique international in 1900 te Parijs te houden met verzoek een afgevaardigde daarheen te zenden. De Heer MARTIN neemt op zich de Akademie te vertegenwoordigen.

3°. Programma van het van 27 Juli tot 1 Augustus 1900 te Parijs te houden Congrès international d'Electrologie et de Radiologie médicales. Aangenomen voor kennisgeving.

4°. Programma van het van 23 tot 29 Juli 1900 te Parijs te houden Congrès international d'Histoire comparée. Aangenomen voor kennisgeving.

5°. Circulaire van de Académie Royale des Sciences te Turijn, waarin bericht wordt, dat door die Akademie een prijs van 30.000 Lires beschikbaar is gesteld voor het beste werk op het gebied der physische wetenschappen, dat tusschen 1 Januari 1899 en 31 December 1902 zal verschijnen. Aangenomen voor kennisgeving.

6°. Schrijven van den Minister van Koloniën dd. 10 Maart 1900 bericht gevende dat door Z. Exc. niet kan worden voldaan aan het verlangen der Afdeeling om Dr. J. P. VAN DER STOK in de gelegenheid te stellen de vergaderingen der Internationale Commission für Erdbebenforschung bij te wonen. Wordt besloten om den Heer VAN DER STOK daarmede in kennis te stellen.

Daarna komt aan de orde de vraag of de Akademie zal deelnemen aan de Internationale Association der Akademien.

De Voorzitter merkt op, dat op het oogenblik niet beoordeeld kan worden de omvang der verplichtingen, welke voor de Akademie van deze deelneming het gevolg zullen zijn, hetzij verplichtingen van finantieelen of van wetenschappelijken aard. Maar er kan geen bezwaar tegen bestaan, dat onze Akademie zich tot deelneming bereid verklare. De statuten veroorlooven toch elk der deelnemers zich òf geheel terug te trekken, òf slechts voor bepaalde doeleinden mede te werken. Eerst nadat onze afgevaardigde of, als ook de Letterkundige Afdeeling zich bereid verklaart, onze afgevaardigden de dit jaar te houden vergadering zullen hebben bijgewoond kan beter omtrent de gevolgen der toetreding een oordeel gevormd worden en blijken of de Akademie omtrent deze aangelegenheid zich tot de Regeering zal hebben te wenden. De Vergadering geeft door applaus

hare goedkeuring van deze meening te kennen. De Voorzitter zal als afgevaardigde der Natuurkundige Afdeeling aan de vergadering te Parijs deelnemen.

De Heer STOKVIS deelt op uitnoodiging van den Voorzitter het volgende mede: omtrent het door hem bijgewoonde tweede eeuwfeest der Pruisische Akademie van Wetenschappen.

Het tweede eeuwfeest der „Kön. Preussische Akademie der Wissenschaften", dat op 19 en 20 Maart jl. te Berlijn werd gevierd, was een grootsch feest. Wel droeg het een internationaal karakter, omdat bijna alle Akad. v. Wetensch. uit alle landen van Europa zich erbij deden vertegenwoordigen, maar het maakte toch vooral door zijn nationaal-Duitsch karakter indruk. Alle Universiteiten toch van Duitschland en van alle Duitsch sprekende landen hadden bij die gelegenheid hun Rectoren en andere Leden van hun senaat naar Berlijn afgevaardigd, gelijk bij den engen band tusschen Universiteiten en Akademiën van Wetenschappen gemakkelijk begrijpelijk is, want zooals de keizerlijke feestredenaar en de akademische feestredenaar het beide deden uitkomen, de ware bloei der Akademiën begint eerst als de Universiteiten tot meerdere en meerdere ontwikkeling geraken.

Maar naast de vertegenwoordigers der Duitsche Universiteiten hadden ook alle, ik zal ze maar noemen, Provinciale Genootschappen van Kunsten en Wetenschappen in Pruisen en alle Directiën van de in Berlijn zoo rijkelijk voorhandene inrichtingen voor de beoefening van wetenschap en kunst van hunne belangstelling en sympathie door het zenden van vertegenwoordigers doen blijken. Tegenover de Duitsche vertegenwoordigers van wetenschap en kunst vormden de afgevaardigden van buitenlandsche Akademiën, waartoe ik de eer had te behooren, dus eene minderheid, maar wier aanwezigheid bijzonder op prijs gesteld werd, als blijk der waardeering van de Duitsche wetenschap door het gansche beschaafde Europa (en N. Amerika).

Het ligt niet in mijn bedoeling, Mijnheer de Voorzitter, uit te weiden over de vriendschappelijke welwillendheid, die den afgevaardigden der buitenlandsche Akademiën bewezen werd, en die zich bijzonder op den avond van den 18^en^ Maart in de zoogenaamde „zwanglose Zusammenkunft" kond gaf, of eene beschrijving te geven van de groote plechtigheid — den Festact — die op 19 Maart in de Witte Zaal van het Paleis onder leiding des Keizers

en in tegenwoordigheid der Keizerin plaats had, of te gewagen van de feestvergadering in het Huis der Afgevaardigden, waarin Dr. HARNACK eene boeiende rede over de geschiedenis der Pruisische Akademie hield, en alle deputatiën uit binnen- en buitenland hare wenschen en geschenken aan de feestvierende Akademie kwamen brengen, of verslag te geven van het feestmaal op denzelfden dag, dat 300 gasten gezellig vereenigde, en het feest sloot.

Alleen worde hier vermeld, dat op de feestvergadering van den 20en namens de groep der Akademiën vier sprekers het woord voerden, voor de Duitsche Akademiën Prof. VIRCHOW als afgevaardigde der eerwaarde Societas Leopoldina-Carolina naturae curiosorum, de oudste vereeniging van Duitsche geleerden, die zelfstandig, zonder eenigen aandrang van buiten, zich tot gemeenschappelijke natuurstudie verbonden, en Prof. SÜSS uit Weenen namens de overige Duitsche Akademiën, voor de buitenlandsche Akademiën, die zich reeds met de Pruisische Akad. tot een internationalen Bond van Akademiën verbonden hebben, Prof. DARBOUX uit Parijs, en voor de overige buitenlandsche Akademiën — een dertigtal ongeveer — die nog niet in den bond zijn opgenomen, en waartoe ook onze Akademie behoort, Prof. MAHAFFY uit Dublin. Ook mag niet vergeten worden te melden, hoe de Keizer van zijn belangstelling en sympathie in de Akademie deed blijken, niet alleen door den „Festact" in het „Schloss", maar ook door het aantal der Leden met het oog op de „Deutsche Sprachforschung" en op de ontwikkeling der technische wetenschappen met zes te vermeerderen, en bovenal door een persoonlijke feestgave, bestemd tot het uitgeven der werken van WILHELM V. HUMBOLDT, en een woordenboek der klassieke rechtsgeleerdheid, hoe de stad Berlijn ter eere mede van één der oudste Leden van de Akademie, en tevens haren eereburger Prof. VIRCHOW als feestgave eene som van 100.000 M. voor wetenschappelijke doeleinden aan de Akademie ter beschikking stelde, en hoe tot Eerelid der Akademie niet alleen de Rijkskanselier, de minister van Eeredienst en Onderwijs, enz., maar ook Mevr. WENZEL-HECKMANN, benoemd werd, de eenige dame, die aan *alle* feestelijkheden deel nam, en die een kapitaal van anderhalf millioen Mark ter beschikking der Akademie gesteld heeft, met de bepaling, dat van de rente van dit kapitaal voorloopig slechts 20.000 Mark jaarlijksch voor wetenschappelijke doeleinden mogen worden besteed. En eindelijk mag niet verzwegen worden hoe het nationaal gevoel der afgevaardigden onzer Akademie werd gestreeld, toen onder de namen der ter eere van dit feest nieuw benoemde buitenlandsche correspondenten der K. Pruisische Akademie ook de namen werden geproclameerd van den

Secretaris onzer Afdeeling: J. D. VAN DER WAALS, en van ons medelid M. TREUB te Buitenzorg.

De Voorzitter dankt den Spreker voor de wijze waarop hij deze Afdeeling heeft vertegenwoordigd en voor het uitgebrachte verslag.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES spreekt over: „*Orthogonale comitanten*".

1. Beschouwt men x_1 en x_2 als de coördinaten van een punt P met betrekking tot de rechthoekige assen OX_1 en OX_2, dan wordt de binaire vorm

$$a_x^n \equiv (a_1 x_1 + a_2 x_2)^{(n)} \equiv a_{n,0}\, x_1^n + n\, a_{n-1,1}\, x_1^{n-1}\, x_2 + \binom{n}{2} a_{n-2,2}\, x_1^{n-2}\, x_2^2 + \\ \ldots\ldots + a_{0,n}\, x_2^n$$

vertegenwoordigd door n stralen uit O, die de punten bevatten, waarvoor de vorm a_x^n verdwijnt.

Zijn ξ_1 en ξ_2 de coördinaten van P ten opzichte van de rechthoekige assen $O\Xi_1$ en $O\Xi_2$, dan bestaan tusschen de grootheden x_1, x_2 en ξ_1, ξ_2 betrekkingen van den vorm

$$x_1 = \lambda_{11}\, \xi_1 + \lambda_{12}\, \xi_2, \qquad \xi_1 = \lambda_{11}\, x_1 + \lambda_{21}\, x_2,$$

$$x_2 = \lambda_{21}\, \xi_1 + \lambda_{22}\, \xi_2, \qquad \xi_2 = \lambda_{12}\, x_1 + \lambda_{22}\, x_2.$$

Als door deze substituties de vorm a_x^n wordt omgezet in α_ξ^n, heeft men

$$a_x = a_1 x_1 + a_2 x_2 = (a_1 \lambda_{11} + a_2 \lambda_{21})\, \xi_1 + (a_1 \lambda_{12} + a_2 \lambda_{22})\, \xi_2,$$

dus

$$\alpha_1 = \lambda_{11}\, a_1 + \lambda_{21}\, a_2,$$

$$\alpha_2 = \lambda_{12}\, a_1 + \lambda_{22}\, a_2.$$

Hieruit blijkt, dat de symbolische coëfficiënten a_1, a_2 en α_1, α_2 door dezelfde substituties in elkaar worden omgezet als de veranderlijken x_1, x_2 en ξ_1, ξ_2.

2. Om *comitanten*, dus functies van a_1, a_2, x_1, x_2 te vinden, die tegen bovenstaande orthogonale transformaties bestand zijn, kan

men uitgaan van de covarianten

$$x_1^2 + x_2^2 \quad \text{en} \quad (x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 ,$$

die achtereenvolgens het vierkant van OP en van den afstand van twee punten P en Q voorstellen, dus *absolute comitanten zijn.*

Den tweeden covariant kan men vervangen door

$$(x_1^2 + x_2^2) - 2(x_1 y_1 + x_2 y_2) + (y_1^2 + y_2^2) \equiv x_x - 2\, x_y + y_y ,$$

terwijl uit de betrekking

$$(x_1 y_2 - x_2 y_1)^2 = (x_1^2 + x_2^2)(y_1^2 + y_2^2) - (x_1 y_1 + x_2 y_2)^2 ,$$

of

$$(xy)^2 = x_x\, y_y - x_y\, y_x ,$$

volgt, dat de covariant (xy) met de covarianten x_x en $x_y \equiv y_x$ samenhangt.

Uit deze drie absolute comitanten volgt nu terstond het invariante karakter der symbolen

$$a_a , \quad a_b \quad \text{en} \quad (ab) .$$

Deze absoluut invariante symbolen zijn, blijkens het bovenstaande, verbonden door de betrekking

$$(ab)^2 = a_a\, b_b - a_b^2 .$$

Voor de constructie van orthogonale comitanten kan men dus beschikken over de symbolen

$$a_a , \quad a_b , \quad (ab) , \quad a_x , \quad (ax) , \quad x_x , \quad x_y , \quad (xy) .$$

Lineaire invarianten kunnen blijkbaar slechts uit het symbool a_a ontstaan en komen dus alleen bij vormen van *even* graad voor.

De vorm a_x^{2n} bezit dientengevolge den lineairen absoluten invariant [1])

$$a_a^n \equiv a_{2n,0} + n\, a_{2n-2,2} + \binom{n}{2} a_{2n-4,4} + \cdots + a_{0,2n} .$$

---

[1]) Het bestaan van dezen invariant werd door W. MANTEL met behulp van een infinitesimale transformatie bewezen. (Wiskundige Opgaven, Dl. VII, p. 148.)

3. De quadratische vorm

$$a_x^2 \equiv a_{20}\, x_1^2 + 2\, a_{11}\, x_1\, x_2 + a_{02}\, x_2^2$$

levert de invarianten

$$a_a \equiv a_{20} + a_{02}\,,$$

$$a_b^2 \equiv a_{20}^2 + 2\, a_{11}^2 + a_{02}^2\,,$$

$$(ab)^2 \equiv 2\,(a_{20}\, a_{02} - a_{11}^2)\,,$$

die door de boven gevonden betrekking met elkaar zijn verbonden.

Terwijl $(ab)^2 = 0$ op het samenvallen der twee door $a_x^2 = 0$ aangewezen stralen wijst, verdwijnt a_a als die stralen loodrecht op elkaar staan.

Is c de tangens van den hoek der stralen, dan voldoen hun richtingscoëfficienten aan de betrekking

$$\left(\frac{m_1 - m_2}{1 + m_1\, m_2}\right)^2 = c^2\,,$$

of

$$4\,(a_{20}\, a_{02} - a_{11}^2) + c^2\,(a_{20} + a_{02})^2 = 0\,,$$

of

$$2\,(ab)^2 + c^2\, a_a\, b_b = 0\,,$$

of ook

$$(c^2 + 2)\;(ab)^2 + c^2\, a_b^2 = 0\,.$$

Dus verdwijnt de invariant a_b, wanneer $c^2 = -2$ is.

4. Uit de beteekenis der substitutie $x_y = 0$ of

$$y_1 : y_2 = x_2 : -x_1$$

volgt terstond, dat de covariant

$$(ax)^2$$

verdwijnt voor de stralen, welke loodrecht staan op de stralen, die a_x^2 vertegenwoordigen.

De covariant

$$(ax)\, a_x$$

verandert alleen van teeken, als men de substitutie $x_y = 0$ uitvoert.

Derhalve stelt $(ax)\, a_x = 0$ twee orthogonale stralen voor.

Inderdaad is de som der coëfficienten van x_1^2 en x_2^2 gelijk aan nul.

Is $a_{11} = 0$, zoodat de stralen van a_x^2 symmetrisch liggen ten opzichte van de coördinaatassen, dan wordt

$$(ax)\, a_x \equiv (a_{20} - a_{02})\, x_1\, x_2 \,.$$

Hieruit blijkt, dat de covariant $(ax)\, a_x$ de stralen levert, die de hoeken der stralen $a_x^2 = 0$ middendoor deelen.

Deze uitkomst wordt bevestigd door de volgende beschouwing.

Door de vergelijkingen

$$a_x\, a_y = 0 \qquad \text{en} \qquad x_y = 0$$

worden de stralenparen aangewezen, die achtereenvolgens harmonisch liggen met de stralen $a_x^2 = 0$ en met de isotrope stralen $x_x = 0$.

En nu hebben deze beide involuties het stralenpaar gemeen, waarvan de vergelijking wordt verkregen door y te elimineeren tusschen

$$a_1\, a_x\, y_1 + a_2\, a_x\, y_2 = 0 \qquad \text{en} \qquad x_1\, y_1 + x_2\, y_2 = 0 \,.$$

Derhalve vertegenwoordigt de vergelijking

$$(ax)\, a_x = 0$$

de orthogonale stralen, die $a_x^2 = 0$ harmonisch scheiden.

5. Stelt men

$$a_b\, a_x\, b_x \equiv g_x^2 \,,$$

dan is, met het oog op de gelijkwaardigheid der symbolen a en b,

$$g_x\, g_y = a_b\, a_x\, b_y \,,$$

dus

$$g_x\, (gx) = a_b\, a_x\, (bx) \,.$$

Maar uit de identieke betrekking

$$a_a\, b_x - b_a\, a_x = (ab)\, (ax)$$

volgt

$$(gx)\, g_x = a_a\, (bx)\, b_x - (ab)\, (ax)\, (bx) \,.$$

Daar de tweede term van het rechter lid identiek nul is, en

$(bx)\,b_x = 0$ de middeldeellijnen der stralen $b_x^2 = 0$ voorstelt, levert de covariant

$$a_b\ a_x\ b_x$$

twee stralen, die met de stralen van a_x^2 de symmetrielijnen gemeen hebben.

Tevens is gebleken, dat de vorm $a_b\,a_x\,(bx)$ geen nieuwen covariant levert.

Het is duidelijk, dat $a_b\,(ax)\,(bx)$ de stralen vertegenwoordigt, die loodrecht staan op $a_b\,a_x\,b_x = 0$.

6. Bij twee quadratische vormen a_x^2 en f_x^2 behooren de simultane invarianten

$$(af)^2\,, \qquad a_f^2 \equiv f_a^2\,, \qquad (af)\,a_f\,.$$

Zooals bekend is, verdwijnt de eerste, wanneer de beide stralenparen elkaar harmonisch scheiden.

Heeft men $(af)\,a_f = 0$, dan zijn de door $(af)\,a_x\,f_x = 0$ bepaalde stralen onderling loodrecht.

Daar deze rechten de dubbelstralen der involutie $a_x^2 + \lambda f_x^2 = 0$ zijn, wijst $(af)\,a_f = 0$ aan, dat de stralenparen $a_x^2 = 0$ en $f_x^2 = 0$ de symmetrielijnen gemeen hebben.

Dit wordt bevestigd door de volgende beschouwing. Men heeft

$$(af)\,a_f = (a_{20} - a_{02})\,f_{11} - a_{11}\,(f_{20} - f_{02})\,.$$

Is $f_{11} = 0$, dan verdwijnt de invariant, als men tevens heeft $a_{11} = 0$ of $f_{20} = f_{02}$, d. w. z. als de beide stralenparen de middeldeellijnen gemeen hebben, of wanneer het eene stralenpaar uit de isotrope rechten bestaat.

Uit de boven gevonden uitdrukking voor den tangens van den hoek van een stralenpaar volgt gereedelijk, dat de invariant

$$(ab)^2 f_f\ g_g - (fg)^2\ a_a\ b_b$$

verdwijnt, als het eene stralenpaar door wenteling met het andere tot dekking kan gebracht worden.

7. Wanneer de vergelijkingen

$$a_x^2 \equiv a_{20}\, x_1^2 + 2\, a_{11}\, x_1\, x_2 + a_{02}\, x_2^2 = 0\,,$$

$$(fx)^2 \equiv f_{02}\, x_1^2 - 2\, f_{11}\, x_1\, x_2 + f_{20}\, x_2^2 = 0$$

een wortel $x_1 : x_2$ gemeen hebben, staat een der stralen $a_x^2 = 0$ loodrecht op een straal van $f_x^2 = 0$. De resultant dezer vergelijkingen moet dus een simultanen invariant leveren.

Men vindt door eliminatie van $x_1 : x_2$

$$(a_{20}\, f_{20} - a_{02}\, f_{02})^2 + 4\, (a_{20}\, f_{11} + a_{11}\, f_{02})\, (a_{02}\, f_{11} + a_{11}\, f_{20}) = 0\,.$$

Door een eenvoudige berekening wordt deze uitdrukking herleid tot den symbolischen vorm

$$a_f^2\, b_g^2 - 2\, (ab)\, (fg)\, a_f\, b_g = 0\,,$$

waar $a_x^2 \equiv b_x^2$ en $f_x^2 \equiv g_x^2$ is.

Stelt men in de voorgaande vergelijking $a_{20} = 0$, dan wordt $f_{02} = 0$ of $a_{02}^2\, f_{02} + 4\, a_{02}\, a_{11}\, f_{11} + 4\, a_{11}^2\, f_{20} = 0$. In het eerste geval is een straal van a_x^2 loodrecht op een straal van f_x^2. In het tweede geval levert de substitutie $a_{02} = 2\, i\, a_{11}$ de voorwaarde

$$- f_{02} + 2\, i\, f_{11} + f_{20} = 0\,,$$

waaruit volgt, dat een der beide isotropische stralen tot elk der paren behoort; ook dan is dus een straal van a_x^2 loodrecht op een straal van f_x^2.

De beschouwing van het orthogonale stralenpaar der involutie

$$a_x^2 + \lambda\, f_x^2 = 0$$

leidt tot een simultanen covariant.

Dit paar wordt aangewezen door

$$(\, a_1^2 + \lambda\, f_1^2\,) + (\, a_2^2 + \lambda\, f_2^2\,) = 0\,,$$

of door

$$a_a + \lambda\, f_f = 0\,,$$

derhalve door

$$f_f\, a_x^2 - a_a\, f_x^2 = 0\,.$$

8. Uit den aard der zaak behooren bij den kubischen vorm

$$a_x^3 \equiv a_{30}\, x_1^3 + 3\, a_{21}\, x_1^2\, x_2 + 3\, a_{12}\, x_1\, x_2^2 + a_{03}\, x_2^3$$

slechts invarianten met een even aantal symbolen, dus van een even graad in de coëfficienten.

Afgezien van de vormen $(ab)\, a_b^2$ en $(ab)^3$, die identiek nul zijn, heeft men de invarianten

$$(ab)^2\, a_b = 2\,(a_{30}\, a_{12} - a_{21}^2 - a_{12}^2 + a_{03}\, a_{21})\,,$$

$$a_b^3 = a_{30}^2 + 3\, a_{21}^2 + 3\, a_{12}^2 + a_{03}^2\,.$$

Uit de identiteit $(ab)^2 + a_b^2 = a_a\, b_b$ volgt blijkbaar

$$a_a\, a_b\, b_b \equiv (ab)^2\, a_b + a_b^3\,.$$

Voor $a_{30} = 0$ en $a_{03} = 0$ heeft men

$$a_b^3 = 3\,(a_{21}^2 + a_{12}^2) \quad \text{en} \quad (ab)^2\, a_b = -\, 2\,(a_{21}^2 + a_{12}^2)\,,$$

dus

$$2\, a_b^3 + 3\,(a\, b)^2\, a_b \equiv 2\,(a_{30}^2 + 3\, a_{30}\, a_{12} + 3\, a_{03}\, a_{21} + a_{03}^2) = 0.$$

Omgekeerd wijst het verdwijnen van dezen invariant aan, dat twee stralen van $a_x^3 = 0$ loodrecht op elkaar staan.

Immers wordt a_x^3 door wenteling van het assenkruis omgezet in

$$3\, \alpha_{21}\, \xi_1^2\, \xi_2 + 3\, \alpha_{12}\, \xi_1\, \xi_2^2 + \xi_2^3\,,$$

zoodat een der stralen door $\xi_2 = 0$ wordt voorgesteld, dan zijn de richtingscoëfficienten der overige stralen verbonden door de betrekking $m_2\, m_3 = 3\, \alpha_{21}$. Daar de boven gevonden invariant overgaat in $3\, \alpha_{21} + 1$, levert zijn verdwijnen de betrekking $m_2\, m_3 + 1 = 0$, waardoor twee loodrechte stralen worden aangewezen.

9. De comitant

$$a_y\, a_x^2 = 0$$

bepaalt de poolstralen van a_x^3 met betrekking tot den straal

$y_1 : y_2 = x_1 : x_2$, of, wat op hetzelfde neerkomt, de dubbelstralen der kubische involutie, waarvan $(x\,y) = 0$ een drievoudige straal is en $a_x^3 = 0$ een groep vormt.

Immers de dubbelstralen der involutie

$$(x\,y)^3 + \lambda\, a_x^3 = 0$$

zijn bepaald door

$$\begin{vmatrix} (x\,y)^2\, y_2 & , & a_x^2\, a_1 \\ -\,(x\,y)^2 & & a_x^2\, a_2 \end{vmatrix} = 0,$$

of door $a_y\, a_x^2 = 0$.

In verband met deze beschouwing levert de covariant van Hesse,

$$(a\,b)^2\, a_x\, b_x\,,$$

twee stralen, die de drievoudige elementen van een kubische involutie vormen, waarvan $a_x^3 = 0$ een groep is.

De stralen van Hesse zijn orthogonaal, wanneer de invariant $(a\,b)^2\, a_b$ nul is.

De stralen $a_y\, a_x^2 = 0$ zijn orthogonaal, als de covariant $a_a\, a_y$ verdwijnt, dus wanneer men heeft

$$y_1 : y_2 = a_2\, a_a : -\, a_1\, a_a.$$

Door substitutie in $b_y\, b_x^2 = 0$ vindt men, dat het bedoelde stralenpaar wordt aangewezen door

$$(a\,b)\, a_a\, b_x^2 = 0.$$

De stralen van Hesse zijn de dubbelelementen der involutie

$$(a\,b)^2\, a_x\, b_y = 0.$$

Wordt hier $y_1 : y_2$ door $c_2\, c_c : -\, c_1\, c_c$ vervangen, dan blijkt, dat de covariant

$$(a\,b)^2\, (b\,c)\, c_c\, a_x$$

den straal bepaalt, die in deze involutie is toegevoegd aan den straal $a_a a_y = 0$.

Het orthogonale stralenpaar dezer involutie wordt blijkbaar aangewezen door

$$(a\,b)^2 a_x (b\,x) = 0.$$

Deze vergelijking moet dus overeenkomen met $(a\,b)\, a_a\, b_x^2 = 0$, die volgens het bovenstaande hetzelfde stralenpaar aanwijst. Door toepassing van de identiteit $(a\,b)(a\,x) = a_a\, b_x - b_a\, a_x$ vindt men dan ook $(a\,b)^2\, b_x\, (a\,x) = (a\,b)\, a_a\, b_x^2 - (a\,b)\, b_a\, a_x\, b_x$, waar de derde covariant identiek verdwijnt.

10. De biquadratische vorm

$$a_x^4 \equiv a_{40}\, x_1^4 + 4\, a_{31}\, x_1^3\, x_2 + 6\, a_{22}\, x_1^2\, x_2^2 + 4\, a_{13}\, x_1\, x_2^3 + a_{04}\, x_2^4$$

bezit, behalve den boven genoemden invariant

$$h \equiv a_a^2 \equiv a_{40} + 2\, a_{22} + a_{04}$$

en de bekende invarianten

$$i \equiv (a\,b)^4 \quad \text{en} \quad j \equiv (a\,b)^2 (a\,c)^2 (b\,c)^2,$$

de quadratische invarianten

$$m \equiv a_b^4 \equiv a_{40}^2 + 4\, a_{31}^2 + 6\, a_{22}^2 + 4\, a_{13}^2 + a_{04}^2,$$

$$l \equiv (a\,b)^2\, a_b^2 \equiv 2\, a_{22}\, (a_{40} - 2\, a_{22} + a_{04}) - 2\, (a_{31} - a_{13})^2\, .$$

Ten gevolge van de identiteit $(a\,b)^2 + a_b^2 = a_a\, b_b$ is

$$(a\,b)^4 + 2\, (a\,b)^2\, a_b^2 + a_b^4 = a_a^2\, b_b^2\, ,$$

zoodat men heeft

$$i + 2\, l + m = h^2.$$

Stelt men $a_{40} = 0$ en $a_{04} = 0$, dan wordt

$$h = 2\, a_{22},$$

$$i = 2\, (3\, a_{22}^2 - 4\, a_{31}\, a_{13}),$$

$$j = 6\,(2\,a_{31}\,a_{22}\,a_{13} - a_{22}^3),$$

dus

$$3\,h^3 = 6\,i\,h + 8\,j.$$

Bijgevolg verdwijnt de invariant

$$8\,(ab)^2\,(ac)^2\,(bc)^2 + 6\,(ab)^4\,c_c^2 - 3\,a_a^2\;b_b^2\;c_c^2\,,$$

wanneer de vierstraal $a_x^4 = 0$ twee orthogonale rechten bevat.

11. Ternaire vormen kunnen worden voorgesteld door kegelvlakken, waarvan de top in den oorsprong van drie onderling loodrechte coördinaatassen ligt.

Ook hier blijken de symbolische coëfficienten a_k van den vorm

$$a_x^n \equiv (a_1\,x_1 + a_2\,x_2 + a_3\,x_3)^{(n)}$$

bij wenteling van het assenkruis dezelfde substituties te ondergaan als de coördinaten.

Derhalve leveren de comitanten

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2\,, \qquad x_1\,y_1 + x_2\,y_2 + x_3\,y_3\,,$$

$$(x_1\,y_2 - x_2\,y_1)^2 + (x_2\,y_3 - x_3\,y_2)^2 + (x_3\,y_1 - x_1\,y_3)^2,$$

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{vmatrix}$$

de invariante symbolen

$$a_a\,, \qquad a_b\,, \qquad (a_1\,b_2)^2 + (a_2\,b_3)^2 + (a_3\,b_1)^2$$

en

$$(abc).$$

Voor quadratische kegelvlakken vindt men dus terstond de orthogonale invarianten

$$a_a \equiv a_{11} + a_{22} + a_{33}\,, \quad \Sigma\,(a_{11}\,a_{22} - a_{12}^2) \quad \text{en} \quad (abc)^2 = \Sigma \pm a_{11}\,a_{22}\,a_{33}\,.$$

Bacteriologie. — De Heer BEIJERINCK spreekt: „*Over de indigofermentatie*" [1]).

Bij een vroegere gelegenheid werd aangetoond [2]) dat de indigoplanten tot twee physiologische groepen kunnen gebracht worden, n.l. de indoxylplanten, waartoe de weede (*Isatis tinctoria*) behoort en de indicanplaten. Van de laatste, welke het rijkste vertegenwoordigd schijnen te zijn, werden onderzocht *Indigofera leptostachya*, *Polygonum tinctorium* en *Phajus grandiflorus* [3]). Hierbij bleek dat deze soorten specifieke van elkander verschillende enzymen bevatten, welke het indican splitsen in indoxyl en glukose, terwijl in de weede zoodanige enzymen ontbreken. Het indican kan echter nog op een andere wijze gesplitst worden, n.l. katabolistisch [4]), dat is door de direkte inwerking van het levend protoplasma, hetgeen naast de enzymwerking, bij sommige indicanplanten wordt waargenomen. Ook vele mikroben kunnen indican ontleden, en doen dit meestal alleen door katabolisme; maar sommige soorten bevatten specifieke indigoenzymen. Zoodoende omvat het woord „indigofermentatie" twee geheel verschillende processen, een katabolistisch en een enzymatisch proces, en zijn de enzymen van tweeërlei oorsprong: producten van hoogere planten, of producten van mikroben. Uit den aard der zaak kan bij de indigovorming uit de weede, waarin geen glukosid maar indoxyl voorkomt, van „indigofermentatie" geen sprake zijn.

1. *Bereiding van het indican* [5]).

Voor het bereiden van indicanoplossingen uit de indicanplanten, is vroeger (l. c. pag. 93) een methode beschreven, waarvan het beginsel is het zóó spoedig vernietigen van het enzym, dat het glukosid zonder ontleding kan worden opgelost [6]). Dit geschiedt bij

---

[1]) Aan het volgende onderzoek is deelgenomen door den Heer J. F. B. VAN HASSELT, die zich voornamelijk heeft beziggehouden met de werking van de mikroben op het indican en met de indigoenzymen, voorzoover deze door mikroben worden gevormd, en door den Heer A. VAN DELDEN, die de intensiteit der enzymwerking in verband met de temperatuur bepaalde.

[2]) Over de indigovorming uit de Weede (*Isatis tinctoria*). Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 12 October 1899, p. 91.

[3]) De laatste onder dezen naam uit een tuinbouwinrichting ontvangen.

[4]) Voor de opstelling van dezen term zie: Centralbl. f. Bacteriologie 2e Abt. p. 5, 1900.

[5]) Verdere mededeelingen over het indican en het enzym van *Indigofera* vindt men in de pas verschenen, belangrijke publicatie van den Heer J. J. HAZEWINKEL, Maandelijksch Bulletin van het Proefstation voor Indigo te Klaten, Java, Afl. 1, Januari 1900. Samarang.

[6]) Voor de vervaardiging van vele andere glukosiden is dezelfde handelwijze toepasselijk.

Indigofera en *Polygonum* het gemakkelijkst door onderdompeling in kokend water, waarbij een extract wordt verkregen van 0.5 à 1 pCt. indican, dat als zoodanig, of na vermenging met gelatine of agar voor bacteriologische en enzymproeven bruikbaar is.

De bladen van *Phajus grandiflorus* ontleden echter bij hoogere temperatuur het indican zoo snel, dat de extractie door uitkoken geen indican maar indoxyl oplevert, zoodat ik aanvankelijk meende dat *Phajus* een indoxylplant was. In dit geval moet, om bij lage temperatuur zonder indicanontleding te kunnen werken, de indicanbereiding geschieden bij aanwezigheid van een enzymvergift, dat het indican niet aantast. Dit gelukt door de bladen fijn te wrijven in bijtende kalk of baryt, filtreeren, koolzuur doorleiden en weer filtreeren, waarbij een zeer zuivere indicanoplossing ontstaat [1]). Nog eenvoudiger is het de bladen op te koken in verdunde ammoniak en de overmaat van ammoniak door verdampen te verwijderen. Ook kunnen de bladen onder alkohol worden fijn gewreven, waardoor het enzym wel niet vernietigd wordt, maar in de cellen neerslaat, terwijl het indican in den alkohol oplost, dat dan, na verdampen van den alkohol in water kan worden opgenomen.

De indicanoplossingen kunnen tot droog worden ingedampt; de daarbij verkregen, bruine lakachtige massa kan worden gepoederd en het poeder blijkt in drogen toestand onbegrensd lang houdbaar te zijn. De ruwe, geneutraliseerde of zwak alkalisch gemaakte oplossingen blijven, wanneer zij gesteriliseerd zijn en beschut worden voor toetreding van mikroben maanden lang onveranderd [2]).

Een gezuiverd indicanpreparaat wordt uit de decocten verkregen door deze met bijtende kalk of baryt tot droog in te dampen, in weinig water op te lossen, te filtreeren, koolzuur door te voeren of de baryt met aluminiumsulfaat neer te slaan, weer te filtreeren en op nieuw tot droog in te dampen. Het zoo verkregen preparaat bevat wat minder kleurstoffen en ook minder eiwitten dan de ruwe oplossingen.

Het ruwe of onvolkomen gezuiverde indican is geschikt om met een vaste, voor mikrobenkultuur bestemde voedingsmassa vermengd te worden. Op zoodanige, tot platen uitgegoten „indicanagar" of „indicangelatine", brengen koloniën of entstrepen van mikroben, al naar gelang van de soorten, indigo voort of niet, waarover later meer.

---

1) Ook de Heer HAZEWINKEL heeft de extractiemethode door bijtende kalk reeds op *Indigofera* toegepast.

2) Maar na langen tijd ondergaat het indicangehalte daarin bij luchttoetreding een vermindering. Bij afsluiting van lucht kon ik geen verandering opmerken.

Voor onze proeven werd vooreerst gebruik gemaakt van het decoct of het daaruit bereide, al of niet met kalk of baryt gezuiverde ruw-indican, uit *Polygonum tinctorium* en *Indigofera leptostachya*, deels in den tuin van het Bacteriologisch Laboratorium te Delft, deels te Wageningen gekweekt en mij door den Heer VAN LOOKEREN CAMPAGNE welwillend verschaft. Later ontving ik ook van den Heer HAZEWINKEL uit Klaten op Java, zoowel geconserveerde extracten van *Indigofera* in dichtgesoldeerde blikken bussen, als ruw-enzym uit deze plant bereid.

2. *Bereiding der enzympreparaten.*

Ook hiervoor werd de weg ingeslagen dien ik reeds vroeger (l. c. pag. 94) kort geschetst heb: De betrokken plantendeelen worden in een mortier onder alkohol fijn gewreven en gedurende dit fijn wrijven wordt de alkohol een paar keer vernieuwd. Men begint met alkohol van 96 pCt. die dan door het sap der plant genoeg verdund wordt, maar bij het laatste uitloogen is het beter den alkohol wat te verdunnen, omdat anders de bladgroenkleurstof niet volledig uit de bladgroenkorrels kan worden geëxtraheerd. Ik schrijf dit verschijnsel daaraan toe, dat door de sterke wateronttrekkende werking van den alkohol, uit het protoplasma een voor de chlorophyllkleurstof (wellicht ook voor den alkohol zelf) impermeabel eiwit ontstaat, dat echter, door bevochtiging met water opnieuw permeabel wordt. Bij deze bewerking slaat het indigoenzym in de cellen neer en dit geschiedt zoo snel, dat het in den alkohol oplosbare indican reeds is uitgeloogd voordat de ontleding ervan kan beginnen. Daar ook de bladgroenkleurstof bij de genoemde wijze van werken door den alkohol volkomen kan worden uitgetrokken, verkrijgt men ongekleurde preparaten, welke na affiltreeren van den alkohol, eerst bij 37° C. en dan bij 55° C. gedroogd, sneeuwwitte poeders opleveren, direkt of na verder fijnwrijven geschikt voor enzymproeven. In gesloten stopflesschen heb ik zulke preparaten maanden lang bewaard zonder achteruitgang in activiteit te kunnen waarnemen [1]).

Daar bij de bereiding van indigoenzym uit *Polygonum tinctorium* veel gemakkelijker indicanontleding plaats heeft dan bij *Indigofera*, moet men, om uit deze plant kleurlooze enzympreparaten te ver-

---

[1]) Het verlies aan activiteit van enzympreparaten in het algemeen is te vergelijken met het verlies aan kiemkracht van plantenzaden: bewaart men ze bij volkomen afwezigheid van vocht, dan blijven zoowel de activiteit der enzymen als de kiemkracht van zaden onbegrensd lang bewaard.

krijgen, met grooter voorzorg werken en het protoplasma veel sneller dooden, hetgeen het beste geschiedt door slechts zeer weinig bladzelfstandigheid in de mortier fijn te wrijven, zoodat de alkohol in weinig sekonden kan binnen dringen. Bij *Indigofera* kunnen zonder bezwaar veel grooter hoeveelheden bladen tegelijk bewerkt worden, zonder dat men bevreesd behoeft te zijn door indigo gekleurde enzympreparaten te zullen verkrijgen.

Daar ik de aanwezigheid van vrij indoxyl in de *Polygonum*-bladen door de „ammoniakproef", vroeger beschreven, niet kon aantoonen, dacht ik aanvankelijk dit verschil te kunnen verklaren door aan te nemen, dat het enzym dezer plant meer oplosbaar in water dan dat van *Indigofera* kon zijn, en daarom bij het extraheeren, wellicht in hooger concentratie op het indican zou kunnen werken. Maar de proefneming leerde, dat dit niet het geval is. Evenmin speelt de zure reactie van het *Polygonum*-sap, veroorzaakt door kaliumbioxalaat, hierbij een rol, want de toevoeging van dit zout, van kaliumbiphosphaat, of van een weinig zuur aan de materialen bij het bereiden van het enzym uit *Indigofera*, brengt in het verloop der verschijnselen geen verandering. De toevoeging van asparagine is eveneens werkeloos. Ook wordt, zooals later zal blijken, in de verhouding der beide enzymen tot de temperatuur geen verklaring van het verschijnsel gevonden. Ik ben zoodoende tot de gevolgtrekking gekomen, dat in *Polygonum* een deel van het indican ontleed wordt door de directe werking van het levend protoplasma zelf. Dit deel is echter klein en bij vlugge onderdompeling in kokend water wordt het protoplasma gedood vóór dat het ontledend kan inwerken.

Bij de bereiding van het indigoenzym uit de bladen van *Phajus grandiflorus* wordt niets bijzonders opgemerkt. Maar wij zagen vroeger dat door de decoctiemethode uit deze plant geen indican maar indoxyl wordt verkregen. Daar uit de graphische voorstelling, welke later volgt, blijkt dat het *Phajus*-enzym reeds bij lager temperatuur (67° C.) werkeloos wordt dan dat van *Indigofera* (75° C.), moet ik aannemen dat ook in de bladen van *Phajus* katabolisme naast enzymwerking bestaat, en dat hier het katabolisme bij de indompeling in kokend water, dus tijdens het afsterven, met groote intensiteit tot indicanontleding aanleiding geeft [1]). *Polygonum* en *Phajus* stemmen dus daarin met elkander overeen, dat in beide de indigofermentatie zoowel katabolistisch als door enzymen geschiedt, maar zij verschillen doordat het katabolisme bij *Phajus* door hooge, bij *Polygonum* door lage

[1]) Later zal blijken, dat al het indican in het kleurloos protoplasma zelve gelokaliseerd is.

temperatuur bevorderd wordt. Bij *Indigofera* schijnt katabolisme niet voor te komen en de indicanontleding uitsluitend door enzymwerking te geschieden.

Uit de op de beschreven wijze verkregen preparaten kan het enzym zelve slechts onvolkomen geëxtraheerd worden. In water blijkt het bijna geheel onoplosbaar te zijn, beter in glycerine en nog het beste in 10 pCt. keukenzoutoplossing, waarop de Heer HAZEWINKEL reeds opmerkzaam maakte, en in 10 pCt. chloorcalcium. In deze vloeistoffen gaat echter maar zeer weinig enzym in oplossing, want de terugblijvende massa werkt nog nagenoeg even sterk als voor de extractie. Uit de oplossingen zelve laat zich met alkohol bijna niets neerslaan, zoodat het verkrijgen van actievere preparaten langs dezen weg niet gelukt. Het beste resultaat bij enzymproeven verkrijgt men dientengevolge met het fijngepoederde „ruw-enzym" zelve.

3. *Over de verspreiding van het indican en de indigoenzymen in de indigoplanten.*

Door de verschillende deelen der indigoplanten op de in de twee vorige §§ beschreven wijzen te onderzoeken, werd de verspreiding van het indican en de indigoenzymen vastgesteld. Hierbij bleek dat deze stoffen meestal samen voorkomen en ook samen ontbreken.

Zij zijn in de bladachtige organen, vooral in de groene bladen, opgehoopt en in de bloemen en bloemknoppen in minder hoeveelheid aanwezig; in de zaden en kiemen ontbreken zij geheel. Ook de wortels en stengels van *Polygonum tinctorium* zijn geheel vrij van indican en enzym, de wortels van *Indigofera leptostachya* eveneens. Bij de laatste soort kon ik in doorsneden van takken, welke eenige dagen in zeer verdunde indicanoplossingen hadden gelegen, sporen indigoblauw vinden, bepaaldelijk in merg en mergstralen en in de schors, zoodat daarin een weinig indigoenzym voorkomt, maar de hoeveelheid is onbeteekenend. Het ontbreken van enzym en indican in de stengels en wortels van *Polygonum tinctorium* is bijzonder gemakkelijk aan te toonen, omdat de stengels groote neiging hebben om bijwortels voort te brengen, welke zuiver wit zijn en, evenals de stengels zelve, door hun kruidachtige natuur en wijdcelligen bouw voor dergelijke onderzoekingen zeer geschikt zijn. Laat men de wortels in een chloroformatmospheer afsterven, dan blijven zij kleurloos, evenzoo wanneer het afsterven geschiedt door onderdompeling in kwik, opgevolgd door behandeling met ammoniakdamp. Maar hieruit volgt alleen dat indican en enzym niet beide tegelijk

voorkomen, is slechts een van beide aanwezig dan wordt het bij deze proef niet gevonden [1]).

Maar dat ook elk afzonderlijk afwezig is bewijzen de volgende proeven.

Wordt aan een, uit de stengels of wortels van *Polygonum tinctorium* bereid, decoct indigoenzym toegevoegd, of wordt dit decoct met zoutzuur en een weinig ferrichlorid gekookt om het indican te ontleden en het indoxyl te oxydeeren, dan ontstaat geen indigoblaaw; indican ontbreekt dus.

En dat in de genoemde deelen ook indigoenzym ontbreekt volgt uit het feit, dat in alkohol fijn gewreven stengeldeelen en wortels, na affiltreeren en drogen een poeder leveren, dat op een indicanoplossing geheel zonder werking is. Zelfs de vegetatiepunten en de strekkingsstrook der wortels bevatten geen enzym [2]), want schijfjes daarvan gesneden en in alkohol gedood, blijven in indicanoplossing bij 45° C. geheel kleurloos. Evenzoo geheele wortels, welke na in alkohol gedood te zijn in indicanoplossing worden gelegd.

Uit deze feiten schijnt te volgen, dat de groei en de ontwikkeling der indicanplanten niet in onafscheidelijk verband met de aanwezigheid van het indican en het enzym kunnen zijn.

Tot dit laatste resultaat komt men ook ten opzichte van het verband tusschen de ontwikkeling en het voorkomen van indoxyl bij de weede, waarvan de verspreiding in de plant eenigszins anders is dan die van het indican. Het indoxyl komt n.l. in de weede, behalve in de jonge bladen en knoppen, ook nog voor in het jonge wortelperiderm en de daaraan bevestigde wortelknoppen, alsmede in de groeiende worteltoppen [3]). De overeenkomst in de verspreiding tusschen het indoxyl en het indican bestaat in 't feit, dat beide binnen in de dikkere stengels en binnen in alle dikkere wortels geheel ontbreken. Zoo ontbreekt bij de weede bijv. het indoxyl in het binnenste der stengelorganen van de bladrozetten in het voorjaar, wanneer deze op het punt zijn zich te gaan verlengen om de bloeiwijze naar buiten en tot ontplooiing te brengen, dus juist tijdens de periode van de meest intensieve celdeeling en celstrekking. Ook ontbreekt het indoxyl in het cambium en de secundaire weefsels der weedewortels. Zelfs de bloemknoppen zijn reeds vroegtijdig en terwijl

---

[1]) Hierop moet bij de beoordeeling van de „alkoholproef" van den Heer Molisch gelet worden.

[2]) Wel die der stengels.

[3]) De vorming en de ophooping van het indoxyl in de weede kan dus zoowel plaats hebben in het donker als in het licht.

zij nog sterk groeien vrij van indoxyl; evenzoo de vruchtbeginsels, de zaden en de vruchten. Eerst bij de ontkieming kan indoxyl in de zaadlobben en de andere deelen van de kiemplant worden aangetoond. Het is derhalve zeer waarschijnlijk, dat noch het indican, noch het indoxyl in een onafscheidelijk verband met den groei of de ontwikkeling der indigoplanten staan. Maar het blijft mogelijk dat deze stoffen in zekere gevallen even snel ontstaan als verdwijnen. Zoo laat zich in de jonge bladen van *Indigofera leptostachya*, wanneer deze een paar dagen in het donker worden gehouden, door middel van de ammoniakproef een weinig indoxyl aantoonen, terwijl de normale plant daarvan in alle deelen, zelfs in de vegetatiepunten vrij is. Wellicht heeft er dus in de normale plant aanhoudend indican-ontleding plaats, welke alleen daarom niet wordt opgemerkt, omdat het indoxyl weder direkt met versch aangevoerde suiker indican vormt. Overigens bewijst de weede, waarvan alle volwassen deelen geheel indoxyl vrij zijn, dat dit lichaam betrekkelijk snel uit den stofwissel verdwijnen kan.

Het voorkomen van het indican, vooral in de peripherische deelen der bovenaardsche organen en de bittere smaak, die deze deelen daardoor hebben, zouden kunnen doen vermoeden, dat het, even als de looistof, tot afweer van insekten en slakken dienst doet. Maar daarmede zou wel de rol van het indican zelve maar niet die van de splitsingsproducten en van het indigoenzym verklaard zijn. Liet zich een gunstige werking van het indoxyl op den groei in het algemeen aanwijzen, dan zou daardoor een nuttige werking dezer stof bij de genezing van wonden waarschijnlijk worden. Daardoor zou tevens meer licht op de functie van het indican en het enzym vallen, want het is duidelijk dat de enzymwerking, die juist bij het afsterven der verwonde cellen plaats heeft, dan niet alleen door indoxylvorming, maar ook door de glukose-afscheiding de herstelling zal bevorderen.

Wat de localisatie in de cel zelve betreft, bleek mij, dat *Phajus grandiflorus*, wegens den grootcelligen bouw der bladen, geschikt is om zoowel het indican als het indigoenzym aan te toonen.

Het indican kan mikrochemisch als indigoblauw of als indigorood worden neergeslagen en blijkt, langs beide wegen, uitsluitend aanwezig te zijn in het protoplasma, en te ontbreken in de celwanden, celkernen en het celsap. Om dit aan te toonen brengt men een niet al te dunne mikroskopische dwarsdoorsnede van het blad, in levenden toestand in een kokend mengsel van sterk zoutzuur en ijzerchlorid. Hierdoor wordt het indican plotseling ontleed en het vrij komende indoxyl evensnel geoxydeerd tot indigoblauw. Dit laatste laat zich

dan gemakkelijk onder het mikroskoop aantoonen als kleine korrels neergeslagen in het protoplasma van het bladgroenparenchym en de epidermis. Dat het ook in de bladgroenkorrels voorkomt kon ik niet met zekerheid uitmaken.

Worden de doorsneden in levenden toestand in een kokend mengsel van zoutzuur en isatine gebracht, dan gaat het indican over in indigorood, dat zich als fraaie roode kristalnaalden in het protoplasma afzet [1]).

Het enzym is daarentegen uitsluitend opgehoopt in de bladgroenkorrels, zooals uit het volgende blijkt. Legt men mikroskopische doorsneden der bladen van *Phajus* in levenden toestand in indicanoplossingen (bijv. in een decoct uit *Indigofera* of *Polygonum* bereid), dan kleuren zij zich in korten tijd zwartblauw. Maar die kleur is uitsluitend afkomstig van indigoblauw, neergeslagen binnen in de bladgroenkorrels. In de epidermis is alleen in de sluitcellen der huidmondjes veel indigo afgezet, elders niets. Worden de mikroskopische doorsneden vooraf met alkohol gedood en uitgeloogd, dan verspreidt zich het enzym in de cel maar blijft in de celwand gebonden, zoodat dan, bij plaatsing in een indicanoplossing, gelijkmatig intensief blauw gekleurde preparaten ontstaan, waarin alleen de bastbundels geheel kleurloos blijven.

De ophooping van het enzym juist in de chlorophyllkorrels hangt wellicht samen met de vorming van zetmeel uit de glukose van het indican.

Wat de localisatie van het indoxyl in de weedebladen betreft, ben ik niet tot zekerheid gekomen, maar ik vermoed dat het, even als het indican, alleen in het protoplasma voorkomt.

De hypothese van den Heer Molisch [2]), volgens welke het indoxyl en het indican in nauwe betrekking zouden zijn met de koolzuurontleding in het chlorophyll, komt mij voor in strijd te zijn met de rijke ophooping van indoxyl in het bladgroen-vrije wortelperiderm en in de kleurlooze wortelknoppen der weede, welke door den Heer Molisch niet schijnt opgemerkt te zijn. Ook acht ik de door hem aangevoerde bewijzen en teekeningen voor het voorkomen van indoxyl en indican in de bladgroenkorrels niet overtuigend.

---

[1]) Het indoxylgehalte van urine is veel zekerder en nauwkeuriger aan te toonen als indigorood dan als indigoblauw. Hiertoe kookt men de urine met zoutzuur en isatine, waarbij de kleur rood wordt. Bij afkoeling kristalliseert het indigorood in karakteristieke mikroskopische naalden. Deze kunnen gemakkelijk gefiltreerd worden en lossen in kokenden alkohol prachtig rood op (het beste is hierbij het geheele filter met alkohol uit te koken).

[2]) Berichte der deutschen Bot. Gesellschaft, Bd. 17, p. 230, 1899.

Bovendien kende de Heer MOLISCH het indigoenzym en de aanwezigheid daarvan in de bladgroenkorrels niet.

Buiten de indigoplanten schijnen de indigoenzymen slechts zelden voor te komen. Evenals Dr. VAN ROMBURGH [1]) bemerkte ik, dat de emulsine der amandelen ontledend op indican werkt en beneden ziet men de intensiteit dezer werking in verband met de temperatuur graphisch voorgesteld.

Dit feit is geschikt om de localisatie der emulsine in de amandelen op eenvoudige wijze aan te toonen. Legt men nl. schijfjes uit de zaadlobben gesneden in een indicanoplossing, welke tot circa 50° C. verwarmd is, dan kleuren zich het eerst de in een ring geplaatste vaatbundels donkerblauw; daarin is dus de emulsine het sterkst opgehoopt. Dan neemt het parenchym rondom de vaatbundels een blauwe kleur aan, en ten slotte ook het meer peripherische parenchym zoodat de emulsine wel nergens geheel ontbreekt, maar aan de grens van den centraalcylinder, die juist door deze proef zeer duidelijk zichtbaar wordt, het meest voorkomt [2]).

Een vrij groot aantal andere op het voorkomen van indigoenzymen onderzochte planten hebben allen een negatief resultaat gegeven [3]).

Evenmin wordt indican ontleed door de doorsneden van takken of de bladen van abrikoos, peer, appel, perzik, terwijl in de pitten dezer planten zwak ontledende emulsine zit.

Ook mout, moutdiastase, pancreas, papayotine, pepsine en speeksel zijn werkeloos, evenzoo mosterdzaad en myrosine bereid uit tuinkers en uit oost-indische kers.

Glukase uit mais ontleedt indican niet, hetgeen opmerkelijk is, omdat amygdaline doordoor wel ontleed wordt.

4. *Indicanontleding door mikroben in het algemeen.*

MOLISCH heeft er op gewezen [4]), dat vele mikroben soorten wel en

---

[1]) Medegedeeld door den Heer HAZEWINKEL Maandelijksch Bulletin N⁰. 1, p. 8.

[2]) Nagenoeg hetzelfde werd reeds vroeger door JOHANNSEN gevonden, die de ontleding van amygdaline onderzocht met afzonderlijke stukjes uit de zaadlobben gesneden (Ann. Sci. Nat. Botan. Série 7, T. 6, p. 118, 1887).

[3]) Zoo kon ik geen indigoenzymen vinden in: *Indigofera dosua, Polygonum persicaria, P. aviculare, P. fagopyrum, P. bistorta, P. sacchalinense, Trifolium repens, T. pratense, Medicago sativa, Lotus corniculata, Pisum sativum, Vicia faba, Robinia pseudoacacia, Baptisia australis, Melilotus caeruleus, Spiraea filipendula, S. ulmaria, Rubia tinctorium, Asperula odorata, Solanum tuberosum, Amsonia salicifolia, Asclepias cornuti, Scorzonera hispanica, Linaria vulgaris, Stellaria holostea, Cochlearia armoracia, Brassicca oleracea, Isatis tinctoria, Iris germanica.*

[4]) Sitz.ber. der Akad. d. Wiss. zu Wien. Math. Naturw.Classe, Bd. 107, p. 758, 1898. MOLISCH noemt als ontledend: *Bacillus anthracis. B. prodigiosus, Streptothrix*

andere niet tot indigovorming uit indican aanleiding geven, zoodat van deze splitsing gebruik gemaakt kan worden voor de differentiaal-diagnose. Hij voerde de proef uit door het decoct van *Polygonum tinctorium* of *Indigofera* met agar of gelatine te stollen en dan tot platen uit te gieten en als vasten kultuurgrond te gebruiken. Uit grond- of grachtwater, daarop uitgezaaid, komen zoowel aëroben als temporairanaëroben tot ontwikkeling, en in en rondom de koloniën, die het indican splitsen zet zich het indigoblauw af in mikroskopische klompjes of kogeltjes, waaraan in veel gevallen kristalstruktuur is te zien. De „indicanmikroben" worden zoodoende op elegante wijze als pigmentmikroben zichtbaar tusschen de niet-ontleders.

Ook kan het indican als poeder tot een bedrag van 0.5 à 1 pCt. aan vaste of vloeibare voedingsbodems worden toegevoegd, die voor het onderzoek van bepaalde mikrobengroepen geschikt zijn.

Ik ben hierbij tot het besluit gekomen, dat sommige soorten indican veel gemakkelijker ontleden dan andere. Vooral de gistingsbacteriën, welke ik onlangs in het geslacht *Aërobacter* vereenigd heb [1]), bezitten een zoo sterk ontledend vermogen, dat zij met eenig recht „indigobacteriën" kunnen genoemd worden; zij zullen later afzonderlijk besproken worden. Bij de soorten die moeielijker ontleden is dit vermogen afhankelijk van omstandigheden, welke mij nog niet duidelijk zijn. Zoo kunnen in reinkulturen, koloniën van dezelfde afkomst en slechts door weinig generaties van eenzelfde stamvorm gescheiden, zich verschillend gedragen, en soorten, welke ik langen tijd als niet-ontledend heb beschouwd, zag ik later krachtig indigo vormen. Dit bemerkte ik bijv. bij de lichtbacteriën uit het Noordzeewater. Ik denk dat het feit in verband staat met den invloed van de suiker, welke bij de indicansplitsing vrijkomt. Andere ervaringen bewijzen nl., dat deze invloed niet altijd op alle individuen eener soort dezelfde is. Dat vooral de glukose geweldig inwerkt op het leven van sommige bacteriën, en reeds in geringe hoeveelheden, bijv.

---

odorifera, *S. dichotoma*, *Sarcine lutea*, *Penicillium sp.* en *Mucor mucedo*; als niet ontledend: *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococus pyogenes aureus*, *Bacillus subtilis*, *B. coli communis*, *B. fluorescens liquefaciens*, *B. megatherium* en persgist. De Heer VAN HASSELT en ik zagen geen ontleding door *Acetobacter aceti*, *A. ranscens*, *Bacillus cyaneus*, *B. cyanogenus*, *B. pyocyaneus*, *B. diastaticus*, *B. prodigiosus*, *B. pseudotuberculosis*. Vele sporenvormende bacteriën, zooals *B. subtilis*, *B. megatherium*, *B. pulcher*, *B. mesentericus* en andere, ontleden somtijds wel en somtijds niet. Geen ontleding zagen wij verder bij biergist (*Saccharomyces cerevisiae*), wijngist (*S. ellipsoideus*), persgist (*S panis*), *S. mycoderma*, *S. passularum*, *S. uvarum*, *Schizosaccharomyes octosporus*, *S. pombe* en bij de volgende schimmels: *Aspergillus niger*, *A. oryzae*, *Amylomyces rouxii*, *Mucor oryzae*, *Oidium lactis*, *Endomycen magnusii*.

[1]) Centralbl. f. Bacteriologie, 2e Abth. Bd. 7, N°. 7, 1900.

0 05 pCt. à 0.1 pCt. voor de meeste lichtbacteriën een hevig vergift is, heb ik vroeger bewezen, en dat is merkwaardig want nog kleinere hoeveelheden zijn voor diezelfde soorten zeer gunstig.

Dat de verschillende toestanden, waarin de bacteriën verkeeren bij de ontleding een rol kunnen spelen, volgt bijv. uit het feit, dat de bacteriënkulturen uit de knolletjes van *Pisum sativum* en *Trifolium* het indican ontleden terwijl dit niet geschiedt door de bacteroiden der knolletjes dezer planten. Ook naverwante soorten kunnen zich verschillend gedragen, zoo ontleedt *Bacillus ornithopodis*, uit de knolletjes van *Ornithopus sativus*, in het geheel niet, en onder de melkzuurfermenten zag ik krachtige ontleding door de staafvormige fermenten der gistingsindustrie (*Lactobacter longus*) en geen ontleding door de zuiveldiplokokken en streptokokken (*L. lactis*). De gemakkelijkheid en de buitengewone overzichtelijkheid der reactie, maken deze verschillende verhoudingen aanbevelenswaardig voor verder onderzoek.

De splitsing van het indican door mikroben geschiedt, even als in de indigoplanten zelve, hetzij katabolistisch, d.i. door de direkte fermentwerking van het levend protoplasma op het indican, of door specifieke indigoenzymen. De in het eerste geval verkeerende vormen ontleden het indican dientengevolge alleen in levenden toestand [1]), die van het tweede geval zoowel levend als dood. De proef welke daarover beslist kan als volgt worden ingericht.

Van een kultuur op vasten voedingsbodem bij overvloedige luchttoetreding ontwikkeld, wordt materiaal op een glasplaatje gebracht en op zoodanige wijze gedood, dat eventueel aanwezig enzym onbeschadigd blijft. Dit kan geschieden door overgieting van een klomp materiaal met sterken alkohol, waaronder de (sporen-vrije) mikroben, om zeker gedood te worden, minstens 24 uur moeten ondergedompeld blijven, of door blootstelling aan aether, alkohol- of chloroformdamp [2]). In het laatste geval wordt het mikrobenmateriaal in een glasdoos naast een schaaltje met bijv. chloroform geplaatst, waarbij gist, schimmels en de meeste bacteriën reeds na $^1/_2$ à 1 uur afsterven, terwijl de in de cellen aanwezige enzymen onaangetast blijven.

Brengt men een klompje der afgestorven mikroben in een

---

[1]) De optimumtemperatuur dezer ontleding valt, bij de onderzochte soorten, samen met de optimumtemperatuur van den groei.

[2]) In alkoholdamp sterven vele mikroben eerder dan in sterken alkohol zelf, blijkbaar omdat de laatste wateronttrekkend en zoodoende beschuttend werkt. Bacteriënsporen vereischen om gedood te worden nog veel langduriger inwerking. Onder sterken alkohol sterven sommige daarvan in het geheel niet.

indicanoplossing, welke tot een dunne laag is uitgegoten in een wit porseleinen schaaltje, dat op water van c.a. 45° C. drijft, dan zullen alleen die mikroben blauw worden, welke indigoenzym bevatten, terwijl de katabolistisch werkende soorten niet tot ontleding aanleiding geven. Indien in dit laatste geval niet alle maar wel de meeste mikroben gedood zijn, dan zal er aanvankelijk geen zichtbare ontleding zijn maar deze zal beginnen zoodra de levende individuen zich genoegzaam vermenigvuldigd hebben, wat tevens een goede controle op de juistheid der proef is.

De enzymhoudende mikroben kunnen na gedood te zijn gedroogd en gepoederd worden, en zoodanige preparaten behouden, bij droog bewaren, langdurig hun werkzaamheid. Wegens de zeer geringe oplosbaarheid van de indigoenzymen, zoowel in water als in glycerine en zoutoplossingen, was het niet mogelijk, door uitloogen en precipiteeren, uit de „ruw-enzymen" sterkere preparaten te verkrijgen.

Het is gebleken, dat alle onderzochte bacteriën, blastomyceten [1]) en schimmels, welke het indican ontleden, dit niet doen door enzymen maar door katabolisme, terwijl onder de alkoholgisten beide gevallen voorkomen. Zoo wordt indican katabolistisch ontleed door *Saccharomyces ludwigi* en *Monilia candida*, terwijl *Saccharomyces sphaericus* [2]), *S. apiculatus*, *S. muciparus* [3]) en *S. tyrocola* [4]) indigoenzym bevatten. Een dezer enzymen, nl. dat van de azijnaethergist, dat het sterkst werkt van alle, zal beneden nader besproken worden. Hier wil ik er op wijzen, dat de indigoenzymen alleen dan in de gistcellen ontstaan, wanneer zij op vasten voedingsbodem, bijv. op wort-gelatine bij overvloedige luchttoetreding gekweekt worden. In voedingsvloeistoffen, zelfs bij luchtdoorvoer gekweekt, brengen zij geen of slechts sporen van indigoenzym voort.

Het door de meeste schimmels en gistsoorten bij de indicanontleding gevormde indigoblauw, zit voor het grootste deel binnen in het protoplasma, wat reeds door den Heer MOLISCH is beschreven en afgebeeld, maar in die gevallen waarin de ontleding zeer krachtig

---

[1]) Blastomyceten hebben de gedaante van gistcellen maar maken geen alkohol. Hiertoe behooren bijv. de roode gisten, *Blastomyces glutinis*, *B. roseus*, *B. granulosus* (welke laatste zich met J sterk blauw kleurt) en die alle indican krachtig ontleden.

[2]) Onder deze, door NÄGELI opgestelden naam, heb ik de verschillende vormen van azijnaethergist vereenigd (Handelingen 5e Natuur- en Geneeskundig Congres te Amsterdam, 1895, pag. 301).

[3]) Dezen naam geef ik aan een in persgist algemeen voorkomende saccharose-gist, welke maltose niet vergist.

[4]) *S. tyrocola* is een lactosegist, welke niet zeldzaam is in Edammer kaas. De kulturen daarvan op wort-gelatine zijn somtijds rose gekleurd.

is, zooals bij vele bacteriën, stroomt het indoxyl naar buiten en zet zich ook buiten de cel, als korrels van indigoblauw af.

5. *Indigofermentatie door Aërobacter.*

Wanneer men een decoct van *Indigofera* of *Polygonum* met tuinaarde, grachtwater of modder infecteert en bij 28° C. plaatst, ontwikkelt zich daarin, onder sterke indigovorming, een rijke bacteriënflora, waaronder de gewone gistingsbacteriën, welke ik onlangs in het geslacht *Aërobacter* heb vereenigd [1]), een hoofdrol spelen. De eerste die daarop gewezen heeft is ALVAREZ geweest, maar hij ging te ver, door aan te nemen dat er specifieke bacteriën der indigofermentatie bestaan [2]). Door overbrenging van een droppel der eerste ruwe gisting in een tweede hoeveelheid decoct en zoo vervolgens, komt men tot ophooping, soms zelfs tot reinkultuur van *Aërobacter* [3]).

Bij uitzaaiing der *Aërobacter*-gistingen, op indican-gelatine, kleuren zich echter niet alleen de *Aërobacter*-koloniën, maar ook die van allerlei andere bacteriën, diep blauw door indigo. Toch laten zich daaronder meestal de *Aërobacter*-soorten reeds door hun aantal herkennen. Maar de meest karakteristieke eigenschap van *Aërobacter* bestaat in het gistingsvermogen en de temporaire anaërobiose, waardoor de indicansplitsing en de gisting van de daarbij vrij komende suiker, ook bij tijdelijke luchtafsluiting doorgaat, hetgeen bij de aëroben niet het geval is, en daarop berust het verdringen van de laatste door *Aërobacter* in de vloeistofkulturen, alsmede het overwegende aandeel, juist van deze bacteriën, bij de indicansplitsing bij de spontane indigofermentatie. In reinkulturen kan deze splitsing evengoed, al is het ook langzamer, door allerlei gewone aëroben tot stand komen.

De indicanontleding geschiedt door *Aërobacter*, evenals bij alle andere daarop onderzochte bacteriën katabolistisch, zoodat de doode bacteriën werkeloos zijn en indigoenzym daaruit niet kan worden afgescheiden. De optimumtemperatuur voor de ontleding valt samen met die voor den groei en is bijv., voor een uit melk geïsoleerde variëteit van *A. aërogenes*, 28° C.

Het aantal *Aërobacter*-vormen, dat bij de uitzaaiing uit de decocten

---

1) Centralblatt für Bacteriologie. 2e Abt. Bd. 6 N°. 7, 1900.

2) Comptes rendus, T. 105, pag. 287, 1887.

3) In vele andere planteninfusies, niet uit indigoplanten verkregen, geschiedt overigens volkomen hetzelfde. De krachtigste *Aërobacter*-gistingen verkrijgt men door roggemeel tot een dikke brei met water te mengen en bij 28° C. te plaatsen. Reeds na weinige uren begint daarin de ontwikkeling van koolzuur en waterstof, door de in meel nooit ontbrekende *Aërobacter*-soorten, die aanvankelijk alle andere bacteriën verdringen.

verkregen wordt, is zeer groot, maar kan tot drie t. a p. door mij beschreven hoofdsoorten gebracht worden, nl. *Aërobacter aërogenes*, *A. coli* en *A. liquefaciens*, alle door vele varieteiten vertegenwoordigd en door overgangen verbonden. Niet alle varieteiten werken even sterk. Zoo is onder de colivormen, welke meerendeels zeer krachtig ontleden, de variëteit *A. coli* var. *commune*, uit het darmkanaal of uit faeces geïsoleerd, zeer zwak of in 't geheel niet werkzaam en daaraan herkenbaar.

De produkten der ontleding van het indican door *Aërobacter* (en door de bacteriën in het algemeen) zijn dezelfde als bij de enzymwerking: indoxyl en glukose. Brengt men een indicanhoudende voedingsvloeistof, bijv. decoct van indigoplanten, of vleeschwater of gistwater met indican, in een gistingskolfje en infecteert met *Aërobacter*, dan vormt zich in het open been indigo-blauw, terwijl in het gesloten been koolzuur en waterstof ontstaat uit de glukose van het indican [1]), en indoxyl dat daarin langen tijd onveranderd blijft.

Naarmate de oxydatie van het indoxyl langzamer geschiedt, ontstaat daaruit, evenals bij de indicansplitsing door enzymen en zuren meer indigorood, en daar het niet mogelijk is het proces door bacteriën zoo snel te doen geschieden als langs de beide andere wegen, is de indigoroodvorming in dit geval het grootste. Daar het bovendien moeielijk of onuitvoerbaar is het gevormde indigoblauw van de bacteriënlichamen te scheiden, kan ook om deze reden door bacteriën slechts een onzuiver indigopreparaat verkregen worden.

Bij den groei van *Aërobacter* in plantenextracten, in het bijzonder in die van de indigoplanten, wordt de reactie eerst zwak zuur, later zwak alkalisch door de vorming van vrij alkali. Ook dit is nadeelig voor de vorming van indigoblauw, want in de zure oplossingen oxydeert het indoxyl zeer langzaam, waarbij weer veel indigorood ontstaat, en gaat tevens een deel van het indoxyl op andere wijze verloren.

Interessant is de invloed van verschillende suikers op de indicanontleding door *Aërobacter*. De Heer VAN HASSELT bevond, dat reeds $^1/_2$ pCt. glukose zoowel in vloeistofkulturen als bij gelatine-proeven de ontleding tegengaat, terwijl zeer veel grootere hoeveelheden van rietsuiker, maltose en laktose geheel zonder, van levulose slechts van zeer geringen invloed zijn. Blijkbaar werkt dezelfde suiker, die bij de splitsing ontstaat deze splitsing tegen, terwijl andere

---

[1]) Dat de gasontwikkeling uit de suiker van het indican en niet uit reeds in de decocten of indicanpreparaten aanwezige vrije suiker plaats vindt, blijkt uit het feit, dat deze gasontwikkeling niet verandert, wanneer in de vloeistoffen vooraf door zuivere biergist (waardoor indican niet wordt aangetast) alle vrije suiker is weggenomen.

suikers dit in veel mindere mate of in het geheel niet doen. Op deze regel maakt echter de mannose een uitzondering, want daardoor wordt de indicanontleding op dezelfde wijze tegengegaan als door de glukose. Deze tegenwerkende invloed geeft dus wel een gedeeltelijk maar geen volledig antwoord op de vraag naar den aard van de suiker, die door bacteriën uit het glukosid wordt afgesplitst [1]).

Er zijn echter *Aërobacter*-vormen die bij gistingsproeven uit glukose en mannose ongelijke hoeveelheden koolzuur en waterstof voortbrengen en daarmede laat zich aantoonen, dat de suiker uit indican gevormd alleen glukose zijn kan.

Ook de nitraten bezitten een opmerkelijken tegenwerkenden invloed op de indigovorming door *Aërobacter*. Kalisalpeter is reeds actief bij $^1/_{20}$ pCt., hetgeen geheel overeenstemt met de belemmering van de gisting door dit zout, en waarop het gebruik daarvan in de zuivelindustrie berust om een der belangrijkste kaasgebreken, de „rijzing", te voorkomen.

6. *Indicanontleding door de indigoenzymen.*

De indigoenzymen, bereid uit *Indigofera leptostachya*, *Polygonum tinctorium*, *Phajus grandiflorus*, azijnaethergist (*Saccharomyces sphaericus*), en emulsine uit zoete amandelen, zijn met elkander vergeleken wat betreft de intensiteit hunner inwerking op indican bij verschillende temperatuur, waarbij belangrijke verschillen zijn gevonden. Er is geen tweede groep van enzymen bekend, die zoo gemakkelijk en met zooveel zekerheid tot de bepaling dezer verhoudingen aanleiding geeft als juist die der indigoenzymen.

De proeven werden op de volgende wijze ingericht. Van oplossingen van omstreeks 0.5 pCt. indican [2]) werden 10 cc. in gelijke, voor het doel uitgezochte reageerbuizen gedaan. Nadat deze buizen in groote, als waterbad met thermoregulateur en thermometer ingerichte bekerglazen op de verlangde temperatuur waren verwarmd, werd het enzym toegevoegd en de temperatuur verder constant gehouden.

Na een paar uur werden de buizen uit het bad genomen, alkalisch gemaakt en het indoxyl door sterk schudden geoxydeerd en daarna aangezuurd, waardoor een zeer fijn, gelijkmatig verdeeld, zuiver blauw precipitaat van indigoblauw wordt verkregen, dat toelaat de inten-

[1]) De Heer VAN HASSELT bereidde uit de indicansuiker het osazon en vond, na omkristalliseeren uit alkohol, het smeltpunt bij 195° à 199° C., dus nagenoeg gelijk aan dat van glukosazon, dat 204° à 205° is. Maar ook het smeltpunt van het mannosazon is omstreeks even groot.

[2]) Sterkere oplossingen geven geen nauwkeuriger resultaten.

siteit der inwerking met vrij groote nauwkeurigheid colorimetrisch vast te stellen.

Het bleek geheel onverschillig te zijn of bij deze proeven het indican van *Indigofera* of van *Polygonum* gebruikt wordt, blijkbaar is het in beide planten hetzelfde.

Wel moet nauwkeurig rekening worden gehouden met den graad van aciditeit der indicanoplossingen. De gunstigste enzymwerking bleek plaats te hebben bij een zuurgehalte van circa 0.5 cc. normaalzuur per 100 cc. vloeistof. Een vermeerdering van het zuur tot 2 cc. vertraagt de reactie belangrijk; evenzoo de toevoeging van alkali tot zwak alkalisch. Zure zouten, zooals kaliumbioxalaat en kaliumbiphosphaat, werken op dezelfde wijze als vrije zuren.

De hoeveelheden der voor de proeven gebruikte enzymen bedroegen 2 tot 60 milligram fijn gepoederd ruw enzym per 10 cc. der oplossing van $^1/_2$ pCt. indican.

Allereerst werd nu vastgesteld bij welke maximumtemperatuur de werking der enzymen geheel ophoudt, dat wil zeggen, waarbij de enzymen bijna plotseling vernietigd worden. Bij *Indigofera* ligt dit maximum bij 75° C., maar bij het gebruik van veel meer enzym was nog een zwakke werking bij 78° C. op te merken die echter bij 80° C. geheel ophield. Bij *Polygonum* ligt de maximumtemperatuur bij 55° C., en bij groote hoeveelheden was bij 60° C. nog een zeer zwakke werking bemerkbaar. Voor deze bepaling waren de buizen geplaatst, voor *Indigofera* op 72°.5, 75°, 78° en 80° C., voor *Polygonum* bij 52°.5, 55°, 58° en 60° C. Bij beide enzymen neemt de werking bij temperatuurstijging nabij het maximum zeer snel af. Op overeenkomstige wijze werden als maximumtemperaturen gevonden: voor *Saccharomyces sphaericus* omstreeks 60° C., voor *Phajus grandiflorus* 67° en voor emulsine 70° C.

Daarna werden de optimumtemperaturen voor de enzym-werking vastgesteld, voor *Indigofera* door tusschen 55° en 65° de intensiteit der indigovorming, voor alle temperaturen met 2° C. opklimmende te zoeken. De sterkste omzetting werd gevonden bij 61° C., zoowel wanneer het ruwe gepoederde enzym gebruikt werd als voor een enzymoplossing in 10 pCt. keukenzout. Veranderingen in den graad van alkaliteit of aciditeit, binnen de enge grenzen waartusschen de enzymwerkingen mogelijk zijn, verplaatsen de optimumtemperatuur der werking slechts zeer weinig [1]). Een temperatuurverschil van

---

[1]) De Heer VAN DELDEN vond bij toevoeging van zuur zoowel bij *Indigofera* als *Polygonum* een stijging van 1° in 't optimum, die echter verdween, wanneer de gebruikte oplossingen van ruwindican met een gelijk volume water verdund werden, en dan, vóór de enzymtoevoeging, weer op het zelfde zuur werden gebracht.

1° C. was alleen tusschen 61° en 62° waar te nemen; bij 62° C. was de ontleding zeker iets zwakker, maar tusschen 60° en 61° C. bestond twijfel. Bij lagere temperaturen kon eerst bij 2° verschil duidelijk onderscheid in de intensiteit der ontleding worden gezien.

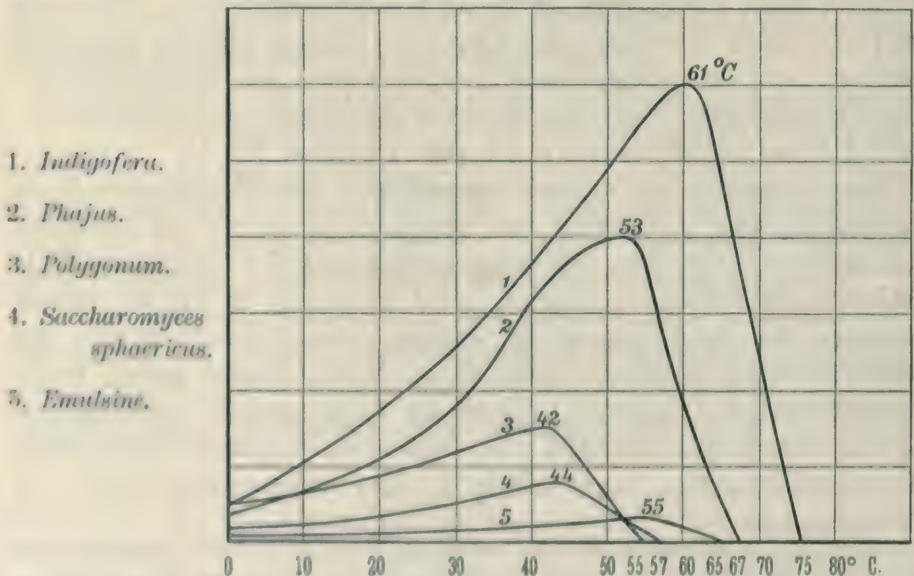
Het *Polygonum*-enzym op dezelfde wijze onderzocht tusschen 35° en 45° C., geeft de sterkste indigovorming bij 42° C., met een snelle afneming in de werking daarboven, langzaam daar beneden.

Voor de azijnaethergist ligt het optimum bij 44°, voor *Phajus* bij 53° C. en voor de emulsine bij 55° C.[1]).

Vooral bij de emulsine is de intensiteit der inwerking zwak, en naarmate deze geringer is, is het des te moeielijker het temperatuur-optimum nauwkeurig te bepalen, zooals blijkt uit het verloop der kromme in de graphische voorstelling hieronder.

Voor het nauwkeurig bepalen van de gedaante der kromme, die het verband tusschen de ontleding en de temperatuur meer in het algemeen aangeeft, werden door vergelijkende proeven temperaturen beneden en boven het optimum opgezocht, waarbij de hoeveelheid gevormde indigo, na één uur inwerking, juist gelijk was. In een coördinatenstelsel met de temperaturen als abscissen en de intensiteit der ontleding als ordinaten, bezitten deze punten dan gelijke ordinaten, en door de bepaling van eenige dergelijke paren wordt de geheele vorm der kromme ongeveer bekend.

De beschouwing der op die wijze gevonden en hierbij afgebeelde kromme lijnen leert, dat de afneming der werking boven het



[1]) Zooals men ziet bedraagt het verschil tusschen temperatuur-optimum en maximum bij alle enzymen omstreeks 14° C.

optimum veel sneller is dan de stijging daar beneden, en dat deze laatste stijging niet evenredig is met de temperatuur. De kromme van het *Polygonum*-enzym is ongeveer gelijkvormig met die van het veel sterkere enzym van *Indigofera*, maar bij 0° C. snijden zij elkander, zoodat bij nog lagere temperatuur de intensiteit der werking wordt omgekeerd.

Bij dezelfde temperatuur geschiedt de indicanontleding door de verschillende enzymen met zeer ongelijke intensiteit. Verhoudingsgetallen daartusschen werden op de volgende wijze bepaald. Bij de proefneming, vroeger beschreven, werd aan de 10 cc. der indicanoplossing zooveel van de te vergelijken enzymen toegevoegd, dat bij de optimumtemperaturen inwerkingen van gelijke intensiteit werden waargenomen. Dit bleek het geval te zijn, wanneer gebruikt werden de volgende hoeveelheden ruw-enzym in milligrammen: *Indigofera* 5, *Polygonum* 20, *Saccharomyces sphaericus* 40, emulsine 100, welke getallen zich verhouden als 1 : 4 : 8 : 20. Werden al deze hoeveelheden verdubbeld of tot de helft verminderd, dan ondergingen de verhoudingen geen verandering. Uit deze getallen volgt dus, dat de intensiteit der ontleding voor de verschillende enzymen aldus wordt uitgedrukt: *Indigofera* 20, *Polygonum* 5, Azijnaethergist 2.5, emulsine 1. In de graphische voorstelling is de grootte der ordinaten met deze verhoudingsgetallen evenredig genomen.

Het groote verschil in de intensiteit der werking blijkt ook nog daaruit, dat voor het duidelijk zichtbaar worden der indigovorming in 10 cc. der indicanoplossing, van de verschillende enzymen minstens vereischt worden 2 milligrammen enzym van *Indigofera*, 20 van *Polygonum* en van azijnaethergist, en 60 van emulsine.

BESLUIT.

De splitsing van het indican door de cel kan op twee wijzen geschieden: door de directe fermentwerking van het levend protoplasma zelf (katabolistisch) en door enzymen.

Alle onderzochte bacteriën, die op indican inwerken, splitsen katabolistisch en zijn dus in dooden toestand onwerkzaam. De belangrijkste daaronder zijn de gewone gistingsbacteriën (*Aërobacter*) van suikerhoudende planteninfusies.

Alle indicanplanten en eenige soorten van alkoholgist bevatten indigoenzymen, zij kunnen het indican dus ook nog in dooden toestand ontleden. De indigoenzymen ontstaan alleen bij zeer rijke toetreding van lucht. Een vijftal dezer enzymen van verschillenden oorsprong, bleken specifiek verschillend te zijn, met temperatuuroptima

van 61° (*Indigofera*), 55° (emulsine), 53° (*Phajus*), 44° (azijnaethergist) en 42° (*Polygonum*). Van alle wordt de werking door vrij zuur tot een bedrag van 0.5 cc. normaal per 100 cc. der gebruikte indicanoplossing begunstigd, meer zuur, evenals alkali, werkt tegen.

Indigofera ontleedt het indican alleen door enzymwerking; bij *Polygonum tinctorium* en *Phajus grandiflorus* wordt het indican gedeeltelijk door katabolisme ontleed, anderdeels door enzymen.

In de bladen van *Phajus grandiflorus* komt het indican voor in het kleurloos protoplasma van mesophyll en epidermis; het indigoenzym uitsluitend in de bladgroenkorrels.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt aan eene Mededeeling van den Heer J. J. HAZEWINKEL, Technoloog Directeur v. h. proefstation voor Indigo te Klaten (Java). „*Het indican — zijne splitsing en het daarbij werkzame enzym.*"

De volgende onderzoekingen werden door mij in 't jaar 1898 verricht en wel in November van dat jaar. Nadat dit onderzoek afgesloten was, bracht de mail mij de verhandeling van MARCHLEWSKI [1]). In 't laatst van November begaf ik mij naar Buitenzorg om met Dr. VAN ROMBURGH deze onderzoekingen te bespreken.

Ik meende aanvankelijk dat het van belang was voor de Javaindigo-cultuur de resultaten van mijn onderzoek ter wille van de technische consequenties geheim te houden. Uit mijne correspondentie met Prof. BEYERINCK bleek mij echter, dat ook ZHGel. zich met de studie van het indican bezighield en in vele opzichten tot dezelfde conclusies was gekomen als ik en dus geheimhouding onmogelijk was. Ik wensch daarom tot publicatie over te gaan.

Ook de Heer VAN ROMBURGH heeft zich met indican-onderzoekingen beziggehouden en het toeval wilde, dat ook deze onderzoeker, onbekend met mijn arbeid, gelijk ik met den zijne, resultaten vond, die met de mijne overeenkwamen. Van wat door hem werd gevonden, is dan ook in 't volgende sprake.

Indien men uit bladeren van Indigofera leptostachya het sap gewint op zoodanige wijze, dat van mogelijke enzymwerkingen geen sprake kan zijn, dus door uitkoken met water of uitstampen met enzymgiften (verzadigd kalkwater, sublimaatopl. enz.) krijgt men eene vloeistof, welke, mits hare reactie niet te zuur is, volkomen houdbaar is, en eene stof in oplossing bevat, welke indigo kan leveren.

Dat deze stof indigo kan leveren, blijkt op 4 wijzen.

1) Chem. Centralblatt 1898, II. p. 208.

1°. door zuurmaken en voorzichtig toevoegen van ferrichloride, of door toepassing van andere geschikte oxydatiemiddelen.

2°. door inwerking van een enzym, in de indigoplant aanwezig.

3°. door inwerking van enzymen, niet afkomstig van de indigoplant.

4°. door inwerking van verschillende bacteriën.

Dit enzym sub. 2 werd bereid door versche indigobladeren met sterken alcohol fijn te wrijven, de vloeistof met de handen uit te persen, de rest nog eens met alcohol fijn te wrijven, weer uit te persen, en nu tusschen filtreerpapier in een copiëerpers goed droog af te persen en in de zon te laten drogen. Het droge product werd fijn gepoederd en gezeefd. — Door dit poeder langdurig onder alcohol te laten staan, kan men het volkomen wit krijgen.

Het werkzame bestanddeel is eenigszins oplosbaar in water, veel sterker echter in 10 pCt. keukenzoutoplossing [1]). Indien ik nu die bladresten of de daaruit bereide oplossing liet inwerken op de vloeistof uit indigobladeren verkregen door uitkoken met water, dan wel door uitstampen met kalkmelk of kalkwater en neutralisatie na voorafgaande filtreering, dan nam ik het volgende waar:

1°. Na eenige minuten verkleurde de vloeistof en gaf een weinig indigo.

2°. Bij alcalisch maken en lucht doorleiden was de indigovorming veel sterker.

3°. Het reduceerend vermogen der vloeistof, verkregen door oxydeeren met lucht en affiltreeren der gevormde indigo, t. o. van FEHLING's proefvocht, was veel grooter dan dat van de vloeistof vóór dat de bladresten hadden ingewerkt.

4°. De vloeistof begon na eenige inwerking te fluoresceeren. Dit verschijnsel was duidelijker waar te nemen, indien de werking geschiedde onder inleiding van koolzuur. Hierbij bleef indigovorming gedurende de werking uit.

5°. Met aether en chloroform liet zich de stof, welke oorzaak was der indigovorming uitschudden [2]).

6°. Zij was identiek met de stof, welke in het fermenteerwater na afloop der technische z.g. fermentatie aanwezig was.

---

[1]) Dr. VAN ROMBURGH bracht mij een bezoek op 't laboratorium, terwijl ik met deze proeven bezig was, en toen bleek, dat ook hij, alhoewel op eene eenigszins andere wijze, werkzame bladresten, op eene uit indigobladeren bereide vloeistof had laten inwerken, en daarbij de stof, die bij de gewone technische fermentatie zich vormt, had zien optreden. Onafhankelijk van elkaar, hebben wij dus beide den grondslag van dit onderzoek gevonden.

[2]) Dr. VAN ROMBURGH was de eerste, die constateerde, dat de indigoleverende stof, in de z.g. fermenteervloeistof aanwezig, zich met chloroform of aether laat uitschudden.

7°. De werking werd door tal van enzymgiften vernietigd.

8°. Toevoeging van alkohol tot eene zekere concentratie was bereikt, hield alle werking tegen. Verdunning met water, riep haar weder te voorschijn.

9°. Verhitting boven bepaalde temperatuur vernietigde de werking definitief.

10°. Afkoeling beneden een bepaalde temperatuur hield de werking tegen, zoo lang die temperatuur bestond.

De waarnemingen sub. 3, 7, 8, 9 en 10, alsmede de oplosbaarheid van het agens in keukenzout en glycerine stellen wel buiten twijfel, dat we hier te doen hebben met een enzym.

In overeenstemming daarmede vond ik, dat emulsine volkomen gelijke werking op dezelfde vloeistof uitoefent. Die laatste proefneming werd op raad van Dr. VAN ROMBURGH genomen.

Daar het enzym van het emulsine kan verschillen, noem ik het voorloopig indimulsine. Dit indimulsine werkt niet beneden 5° C. In drogen toestand wordt het, bij hoogere temperaturen langzaam onwerkzaam, zoodat het, na $^1/_2$ uur op 125° C. te zijn gehouden, nog niet geheel vernietigd is. Tusschen 88° en 92° C. wordt de keukenzoutoplossing van het enzym geheel onwerkzaam.

In eene oplossing, die 10 vol. pCt. alcohol bevat, is geene groote storing waar te nemen. Bij aanwezigheid van 25 pCt. blijft alle werking uit. Verschillende andere enzymgiften, als sublimaat, kopersulfaat, loodacetaat, alcaliën, zuren, zwaveligzuur, verhinderen tijdelijk of definitief geheel of gedeeltelijk de enzymwerking, naar gelang van aard en hoeveelheid.

De enzymoplossing in keukenzout werd bereid door gedurende 20 minuten, 1 deel bladresten te schudden met 20 deelen 10 pCt. keukenzoutoplossing.

Er is dus geen twijfel over of de beschreven werking is eene enzymwerking, en wel eene, die analoog of identiek is aan de werking van 't emulsine.

Een gevolg van deze conclusie is, dat de stof, die onder den invloed van het enzym ontleed wordt een glucosid is. Want:

1°. De stof wordt ontleed (gesplitst) door enzymen.

2°. Een dier enzymen is het emulsine, waarvan volkomen nauwkeurig bewezen is, dat het een glucosidsplitsend enzym is.

3°. Deze splitsing gaat gepaard met een sterke vergrooting van het reduceerend vermogen, t. o. van suikerproefvocht.

4°. Bij inwerking van zuren vormt zich dextrose [1]).

[1]) VAN LOOKEREN CAMPAGNE, Landwirtschaftliche Versuchstationen, Bnd. 45 pg. 195 e.v.

Ofschoon het glucosid in quaestie eigenschappen bezit, die afwijken van die, welke, in de literatuur tot nu toe aan het indican werden toegeschreven, meen ik toch, dat het aanbeveling verdient, het glucosid dien naam te blijven geven.

Hoewel ik nog niet den tijd had proeven te doen ter afscheiding van het indican, kunnen toch reeds enkele eigenschappen worden vastgesteld.

1°. Met zure oxydatiemiddelen gaat het over in indigo, die bij overmaat van het gebruikte oxydatiemiddel verder geoxydeerd wordt.

2°. Het is oplosbaar in alcohol, doch niet in aether en laat zich met aether noch uit neutrale, noch uit zure oplossingen uitschudden.

3°. Het is onbepaald houdbaar, mits steriel gehouden.

4°. Het is bestand tegen kookhitte.

5°. Het is zeer bestendig tegen alcaliën in tamelijk sterke concentratie en bij niet te hooge temperatuur.

6°. Het vormt met geconcentreerde zuren, mits deze niet in overmaat aanwezig zijn, vooral bij verhitting, roode producten. [1])

7°. Overmaat ferrichloride ontleedt bij eenig staan het indican volkomen, zonder vorming van indigo.

8°. Indican ontleedt eene ammoniakale zilveroplossing reeds in de koude onder afscheiding van zilver.

De eigenschap sub 1 bedoeld geeft verschillende middelen aan de hand om het rendement aan indigo uit een gegeven indicanoplossing te bepalen.

Mijn eerste beslissende proef was een oxydatie van gelijke hoeveelheden indicanoplossing met verschillende hoeveelheden oxydatiemiddel (5 KBr + $KBrO_3$) en het brengen der gevonden resultaten in graphische voorstelling. Zij toonden aan, dat het blad (loof zonder stengels) ± 0.60 pCt. indigoblauw kan leveren of de plant (bevattende ± 50 pCt. blad) 0.30 pCt.

Andere meer eenvoudige analyse-methoden moet ik ter wille van de technische consequenties voorloopig nog geheim houden.

Eene nadere studie van het product, hetwelk bij de fermentatie in 't groot, zoowel als bij de inwerking van het enzym, op eene indicanoplossing ontstaat en dat bij oxydatie indigo levert, leerde mij dat dit product indoxyl is. [2])

---

[1]) De kennis dezer producten zal natuurlijk van 't grootste belang zijn voor de kennis van het z. g. indigorood in de natuurindigo aanwezig.

[2]) Zeer interessant is het feit, dat BAUMANN en TIEMANN dit reeds eenigszins hebben vermoed. Zij schreven reeds in 1879 Ber. d. D. Chem. Gesell. 12 p. 1103: Bezüglich des Pflanzenindicans wird es nicht uninterressant sein zu ermitteln, ob in demselben als Paarling Indoxyl oder Indigweiss, welche beide leicht in Indigo übergehen, vorkommt, und ob das im rohen Indigo enthaltene Indigroth in naher Beziehung zu dem Indoxylcondensationsproducte steht oder gar damit identisch ist.

Het bleek mij toch, dat de stof, waaruit door oxydatie de indigo ontstaat, zoowel bij de technische fermenteering als bij de beschreven enzymwerking:

1⁰. In zuren oplosbaar is.

2⁰. In water, chloroform en aether oplosbaar is.

3⁰. Sterk fluoresceert.

4⁰. Aan de lucht in vloeistoffen met zure reactie zeer langzaam indigo vormt. In alcalisch reageerende snel.

5⁰. Bij koken met zuur onder optreden van een prikkelende reuk overgaat in een roode stof.

6⁰. Dat toevoeging van kleine hoeveelheden $FeCl_3$ bij de zwak zure oplossing de indigovorming sterk bevordert.

7⁰. Dat die stof onder den invloed van in de plant aanwezige stoffen verloren kan gaan, d. w. z. hare eigenschappen zoodanig wijzigen, dat zij geen indigo meer voortbrengt. Dit eischt eenige nadere toelichting.

Ik bereidde eene alcoholische oplossing, welke men ruw-chlorophyll oplossing zou kunnen noemen, op de volgende wijze:

Indigobladeren werden met 20 procentige alcohol uitgestampt of fijngewreven. Hierdoor werd bij voldoende snel werken nagenoeg alle enzymwerking gecoupeerd. Het troebele sap werd gefiltreerd, de rest op 't filter werd in water opgenomen, weer gefiltreerd, en nu met alcohol uitgetrokken.

Deze alcoholische oplossing had nu het vermogen te bewerken, dat in de fermentatievloeistof geen indigo meer ontstond. Zeer elegant kan men dit demonstreeren op de volgende wijze:

Doet men 5 cc. fermentatievloeistof of 5 cc. eener vloeistof verkregen door inwerking van 't indimulsine op de indicanoplossing in een schudcylinder, en voegt men 50 cc. van die alcoholische oplossing van ruw chlorophyll [1]) toe, daarna ammonia en schudt men nu, zoo laat zich gemakkelijk constateeren, dat er geen spoor indigoblauw is gevormd. Door uitschudden met aether kan men het chlorophyll van de waterige vloeistof scheiden, beide porties filtreeren en op het filter nazien of er indigo is gevormd, hetgeen dus blijkt niet het geval te zijn.

Doet men echter de proef zoo, dat eerst de ammonia wordt toegevoegd, daarna geschud ter oxydatie en nu de chlorophylloplossing, dan vormt zich wel indigoblauw.

8⁰. Dat bij staan buiten afsluiting van de lucht, zoowel in zure

---

[1]) Met deze uitdrukking bedoel ik natuurlijk niet, dat het chlorophyll zelve de beschreven werking uitoefent.

als in alcalische reageerende oplossing de stof verharst tot roode producten (vide noot hieronder).

Al deze reacties zijn typische indoxylreacties. Ter meerdere zekerheid bereidde ik indoxyl, waartoe ik de gemakkelijke en aangename methode koos van HEUMANN en BACHOFEN [1]).

Het bleek toen dat eene indoxyloplossing volgens deze methode bereid, al die verschijnselen gaf welke boven sub. 1—8 zijn genoemd, speciaal ook de chlorophyllreactie. Men kan zich natuurlijk eene tamelijk zuivere waterige indoxyloplossing maken door uitschudden van de zure oplossing met aether, afdampen in kouden luchtstroom en opnemen in water.

Wat mij bij deze bereiding trof is de moeilijkheid eene indoxyloplossing te maken, die in niet-alkalische reactie aan de lucht geen indigo gaf. Zelfs uitgaande van zeer zuivere indigo, die door sublimatie gereinigd was, bleek dit onmogelijk. Of het een eigenschap van het indoxyl is om in zure oplossingen indigo te vormen, al geschiedt dit dan ook zeer langzaam, dan wel of deze indigovorming nog te wijten is aan verontreinigingen, kon ik nog niet met zekerheid uitmaken. Al is het niet eene eigenschap van het indoxyl zelf, dan behoeft de indigovorming bij de fermentatievloeistof niet te verwonderen, daar deze èn eene zeer verontreinigde indoxyloplossing is èn later zal beschreven worden, hoe de reactie dier vloeistof gedurende de oxydatie verandert [2]).

Uit het voorafgaande volgt reeds bijna met zekerheid, dat in de fermentatievloeistof en in de vloeistof verkregen met enzym en indicanoplossing, indoxyl de stof is, welke indigo levert. Bevestigd wordt dit, waar het mij gelukte uit die vloeistoffen drie typische reactieproducten van het indoxyl te verkrijgen, t. w. de indigoniden van isatine, benzaldehyd en brandigdruivenzuur.

Ik paste deze reacties op de volgende wijze toe. Per 25 cc indicanoplossing werd 1 gram bladresten toegevoegd. Dit verdient aanbeveling boven het gebruik der enzym-oplossing, daar gedurende de

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Gesell. 26. p. 225.

[2]) Als een bewijs, hoe zeer de mede in oplossing zijnde stoffen invloed uitoefenen, kan het volgende merkwaardige verschijnsel dienen.

Indien men bij eene indoxyloplossing zooveel zwavelzuur voegt tot de vloeistof tamelijk snel rood wordt, en men voegt bij een deel dezer vloeistof Na_2HPO_4 in eenige overmaat, dan vormt de vloeistof, die met het phosphaat voorzien is, tamelijk snel indigo bij schudden aan de lucht, terwijl die in zwavelzure oplossing geheel of nagenoeg uitblijft. Toch is de toevoeging van Na_2HPO_4 gemakkelijk zoo te regelen, dat de vloeistof zuur blijft reageeren. Mede is zeer merkwaardig dat eene dergelijke met Na_2HPO_4 behandelde oplossing ook niet de dadelijk te beschrijven isatine-soda reactie geeft.

inwerking van het enzym roode verharsingsproducten zich vormden, welke door papieren filters niet tegengehouden werden; die producten schijnen zich echter aan de bladresten te hechten en zouden anders bij de reacties, — vooral in verband met het later te bespreken feit, dat indoxyl onder sommige omstandigheden geen indirubine geeft — aanleiding kunnen geven tot verkeerde conclusies. Na voldoende inwerking werd 20 cc. isatine oplossing (isatine tot verzadiging in 50 pCt. alcohol opgelost) en 50 cc.verzadigde $Na_2 CO_3$-oplossing toegevoegd; of wel een weinig benzaldehyd of brandigdruivenzuur en per 100 deelen vloeistof 40 deelen zoutzuur S.G. 1.13.

De stoffen, die zich vormden, hadden alle de qualitatieve eigenschappen, die in de literatuur aan de drie indigoniden worden toegeschreven.

Waar dus de eene componente bekend is, de andere al de eigenschappen van het indoxyl heeft en geene, welke indoxyl niet bezit, terwijl de gevormde producten qualitatief volkomen overeenstemmen met de stoffen, welke zich met de bedoelde reagentia uit indoxyl vormen, zoo is daarmede bewezen, dat indoxyl de andere componente is.

Elementairanalyses der stoffen maakte ik niet, vanwege de uiterst moeilijke zuivering. Ik acht het bewijs daarenboven met het bovenstaande voldoende geleverd.

Het feit, dat het product der fermentatie indoxyl is, verklaart tevens de vorming van groote hoeveelheden indigorood bij sommige wijzen van indigobereiding.

Ik mag nog de aandacht vestigen op de omstandigheid dat bij de zoogenaamde fermentatie nooit indican in de omgevende vloeistof overgaat. Dit was natuurlijk gemakkelijk uit te maken door deze vloeistof zoo sterk alkalisch te maken, dat alle enzymwerking buitengesloten was, nu aanwezig indoxyl te oxydeeren door lucht in te leiden en het filtraat, na neutralisatie, met enzympoeder of oplossing te onderzoeken.

Verschijnselen, die ik nog opmerkte en die in het oog moeten worden gehouden bij het reageeren op indoxyl zijn de volgende.

Indien men aan eene indicanoplossing een weinig phenolphtaleïne en daarna zooveel kalkwater toevoegt tot de oplossing zwak, maar duidelijk alcalisch reageert, daarop enzym in poedervorm er in brengt, dan ziet men geleidelijk de roode kleur van het phenolphtaleïne verdwijnen. Dit kan een gevolg zijn van uit de bladresten uitgetrokken zure stoffen, vooral wanneer deze niet volkomen met alcohol zijn uitgeloogd. [1]) Voegt men nu geleidelijk weer kalkwater toe,

---

[1]) Zoo gaven 10 gram der bladresten, onder toevoeging van een weinig chloroform bij gewone temperatuur gedurende eenigen tijd met (2000 cc.) water gedigereerd, een extract, hetwelk 29 cc. verzadigd kalkwater ter neutralisatie noodig had.

zóó, dat de enzymwerking niet geschaad wordt, de reactie echter alcalisch blijft, dan resulteert een filtraat, hetwelk bij voldoende eindalcaliteit de isatine-soda-reactie niet geeft, mits men vooraf de vloeistof niet zuur maakt. Gelijk reeds gezegd is, blijft de isatine-soda-reactie ook uit bij toevoeging van overmaat $Na_2\ HPO_4$ bij de zure indoxyloplossing.

Of er nu bij de toevoeging van isatine bij eene zure indoxyl-oplossing alleen tengevolge dier aciditeit eene condensatieproduct kan gevormd worden, hetwelk met alcaliën indirubine vormt, dan wel of de isatine op een mogelijkerwijze bestaande kalk-indoxyl verbinding niet of anders inwerkt dan op indoxyl is nog eene open vraag.

Wil men zich op eene handige en eenvoudige wijze onafhankelijk maken van dit verschijnsel, dan kan men dit doen, door toevoeging van eene flinke hoeveelheid ferrosulfaat, tengevolge waarvan de eindreactie zwak zuur is, de enzymwerking echter niet wordt gehinderd. Door affiltreeren en uittrekken met alcohol krijgt men dan het indirubine in oplossing. Men moet dan echter het $FeSO_4 \pm 20$ minuten vooraf op het indican laten inwerken.

Gebruikt men bij deze proef de bladresten zelve en zijn deze niet al te sterk met alcohol uitgeloogd, dan kan men, nadat de inwerking is afgeloopen, affiltreeren en krijgt men een volkomen ijzervrij filtraat, indien men eene voldoende hoeveelheid bladresten heeft gebruikt. Deze toch kunnen 10 à 20 pCt. van hun gewicht aan $FeSO_4$ binden. Dat het $FeSO_4$ niet reduceerend heeft gewerkt, blijkt daaruit, dat schudden met kalkmelk, filtreeren en neutraliseeren eene indicanoplossing geeft, welke volkomen identiek is aan die voor de toevoeging van $FeSO_4$.

Zeer merkwaardig zijn ook nog de variaties in de reactie der fermenteervloeistof vòòr en nà de oxydatie. Dr. VAN ROMBURGH beweerde, dat zij zuur was, de H.H. VAN LOOKEREN en VAN DER VEEN, dat zij alcalisch was. Daar echter de eerste de reactie bepaalde onmiddellijk na de fermentatie en de beide anderen dit na de oxydatie deden, ligt hierin een gewichtig onderscheid.

Ook ik vond, dat de vloeistof in 't eerste geval per se zuur was. De zuur reageerende vloeistof wordt nu met lucht behandeld. Tengevolge hiervan oxydeert zich eene der in die vloeistof opgeloste stoffen, het „indoxyl" tot eene tegenover lakmoes volkomen indifferente stof, „indigo". Nu hangt zeer veel af van de vraag, hoe gedraagt zich eene zuivere indoxyloplossing t. o. van basen en zuren.

Het is bekend, dat indoxyl zwak zure en zwak basische eigenschappen bezit.[1]) Dit werd aangegeven door A. v. BAEYER die deze

[1]) Ber. d. D. Chem. Gesell. 14 p. 1744.

zwak zure en zwak basische eigenschappen constateerde aan indoxyl, bereid uit indoxylzuur, vermoedelijk dus een zeer zuiver product. Denkt men zich nu het indoxyl voor een deel aan kalk gebonden, dan moet dus door de oxydatie vermindering van aciditeit optreden.

Evenzeer moet de aciditeit verminderen, door vermindering van het vrije CO_2, hetwelk bij de technische oxydatie, zoowel als bij die op 't laboratorium voor een groot deel wordt uitgedreven. Dit verklaart dan volkomen den achteruitgang in aciditeit, respectieve overgang tot alcaliteit.

Ten slotte wensch ik nog de aandacht te vestigen op het volgende punt. Indien men zich eene indicanoplossing bereidt door uitstampen met kalkwater, de verkregen oplossing volkomen neutraliseert en glashelder affiltreert en bij die oplossing voegt eene volkomen neutrale enzymoplossing, dan resulteert, na inwerking van deze laatste, eene indoxyloplossing, die geene indirubine geeft met isatine en soda. Oxydeert men in CO_2 vrijen luchtstroom, dan is het filtraat duidelijk alcalisch. 't Wordt dus waarschijnlijk, dat het indican eene zoutachtige, neutraal reageerende kalkverbinding vormt, welke evenzeer als het vrije indican door 't indimulsine wordt ontleed (eenigszins analoog aan 't myronzuur en 't myronzuurkalium).

Klaten (Java), Jan. 1900.

Scheikunde. — De heer HOOGEWERFF doet eene mededeeling, ook namens den Heer H. TER MEULEN, getiteld: „*Bijdrage tot de kennis van het indican.*"

Door de waarnemingen, die in den laatsten tijd door BEYERINCK [1]) en HAZEWINKEL [2]) omtrent het indican zijn gedaan, is aangetoond, dat deze stof *niet* de gemakkelijke ontleedbaarheid bezit, die haar vroeger werd toegeschreven [3]), tengevolge waarvan zij reeds bij de indamping harer waterige oplossing zou ontleed worden; maar dat haar daarentegen, mits gehouden buiten de inwerking van enzymen en van zuren, een vrij groote bestendigheid eigen is, zoodat waterige oplossingen van indican uit Indigofera leptostachya en Polygonum tinctorium door „decoctie" bereid bij het tot droog indampen „ruw indican" in vasten toestand opleveren [4]).

---

[1]) Verslag v. d. Verg. d. Ak. v. Wetensch. Wis- en Natuurk. Afd. Sept. 1899 p. 91.

[2]) Zie de voorafgaande mededeeling.

[3]) SCHUNCK Phil. Mag. [4] X p. 73 en [4] XV p. 29, 117, 183.

[4]) BEYERINCK l. c. p. 95.

Het lag voor de hand, dat deze belangrijke waarnemingen er toe uitlokten om te pogen het indican in zuiveren toestand te verkrijgen en de *samenstelling* van het indican vast te stellen. De formule $C_{26} H_{31} NO_{17}$ toch, door SCHUNCK [1]) afgeleid uit zijne in menig opzicht zeer verdienstelijke onderzoekingen, berust niet op de analyse van het vrije indican, maar op de analyse van loodverbindingen uit weede-extract verkregen, en is niet dan onder zeker voorbehoud aangenomen geworden [2]). Daarenboven hebben de belangrijke waarnemingen van BEYERINCK omtrent het chromogeen van de weede in de Septembervergadering hier medegedeeld, den grondslag voor de formule doen vervallen. Overigens was reeds door SCHUNCK's lateren medewerker MARCHLEWSKI [3]) in 1898 voor het indican een andere formule voorgesteld, waarbij hij reeds de hypothese oppert, dat het als indoxylglucosid moet worden opgevat en zelfs van de bindingswijze tusschen de glucoserest en de indoxylgroep door een structuurformule een voorstelling wordt gegeven. MARCHLEWSKI heeft echter blijkbaar niet het materiaal ter beschikking gehad om de juistheid zijner hypothetische indicanformule $C_{14} H_{17} NO_6$, waarvan inmiddels bekend geworden is dat het werkelijk een indoxylglucosid is [4]), door experimenteel onderzoek te staven.

Door de volgende omstandigheden werden wij in staat gesteld dit onderzoek te verrichten. De Heer BEYERINCK had de goedheid ons af te staan 17 kilo bladeren van door hem geteelde Polygonum tinctorium ter extractie van het indican, en bovendien door hemzelf bereid decoct uit bladeren van Indigofera leptostachya; van den Heer HAZEWINKEL ontvingen wij blikken met door hem bereide en eenigermate gezuiverde oplossing van indican uit indigobladeren uit Klaten toegezonden. Wij zeggen ook hier voor die medewerking onzen hartelijken dank.

De bladeren werden door ons in kokend water gedompeld, eenige minuten gekookt en verder systematisch uitgeloogd. Per kilo bladeren werden $2^1/_2$ liter water genomen. Zonder merkbare ontleding konden in vacuo de decocten tot droog worden ingedampt, indien slechts voor een alkalische reactie werd zorg gedragen; het residu werd met methylalcohol geextraheerd, uit dit extract door aether andere stoffen van hoog aschgehalte neergeslagen en die precipitatie met aether zoolang voortgezet tot geen neerslag meer ont-

---

[1]) Zie noot 3 op pag. 598.

[2]) Zie bv. BEILSTEIN Org. chem. 3 Aufl. Bd. III p. 595.

[3]) MARCHLEWSKI en RADCLIFFE Journal Soc. chem. Industry 1898 p. 430.

[4]) Zie de aangehaalde verhandelingen van HAZEWINKEL en BEYERINCK.

stond. De precipitaten bevatten slechts weinig stikstof en waren nagenoeg vrij van indican. Uit de oplossing werden de alkohol en de aether afgedistilleerd en het residu, na geheele verwijdering dier oplosmiddelen in het vacuum, in water opgenomen. Uit de gefiltreerde waterige oplossing zette zich, na indamping en afkoeling, het indican vrij goed gekristalliseerd, aschvrij en bijna geheel kleurloos af. Een groot gedeelte der verontreinigingen kunnen verwijderd worden, door het decoct der bladeren, vóór het indampen, met barytwater te verhitten, het neerslag af te filtreeren, en de vloeistof van de overtollige baryt te bevrijden door inleiding van koolzuur onder verwarming; de indicanoplossing wordt verder op de reeds beschreven wijze verwerkt. Laat men de behandeling met baryt achterwege dan verkrijgt men uit de bladeren van Indigofera leptostachya het indican gemengd met een gelatineuse stof, die de zuivering van het indican bemoeilijkt. Uit 17 kilo bladeren van Polygonum tinctoria werden 5 gram zuiver indican verkregen.

Het uit waterige oplossing gekristalliseerde indican bestaat uit spiesvormige kristallen, die, gelijk de Heer SCHROEDER VAN DER KOLK na een voorloopig onderzoek de goedheid had ons mede te deelen, waarschijnlijk tot het rhombische stelsel behooren. De kristallen bevatten 3 mol. kristalwater; zij smelten bij 51° en gaan dan onder verlies van kristalwater in een gomachtige massa over, die bij verhitting boven 100° langzaam ontleedt. Boven zwavelzuur in vacuo verliest het indican zijn kristalwater; aan de lucht liggende neemt het weder water op, tot ongeveer het vroegere gewicht bereikt is. Het gedroogde indican smelt bij 100°—102°. In water, methyl- en aethylalcohol en aceton lost het indican tamelijk goed op; daarentegen zeer weinig in benzol, zwavelkoolstof, chloroform en aether.

Bij verhitting op een platinablikje of in een proefbuisje treden purperkleurige dampen op, die zich als sublimaat tegen den wand van het buisje afzetten; dit heeft niet plaats bij verhitting in een koolzuurstroom. Bij ontleding eener waterige indicanoplossing door den electrischen stroom treedt aan de anode indigovorming op.

Het indican heeft een bitteren smaak. Het is optisch actief, een 2 pCt. waterige oplossing draait bij 15° C. in een buis van 2 d.M. ongeveer 2° naar links. Na de inwerking van zoutzuur op de waterige oplossing en oxydatie van het gevormde indoxyl, vertoont de vloeistof rechtsdraaiing. [1]) Voor het vaststellen van het soortelijk draaiingsvermogen van het indican wenschen wij echter nog nadere waarnemingen te doen, als wij grootere hoeveelheden indican tot

[1]) Zie ook C. J. VAN LOOKEREN CAMPAGNE Landw. Versuchsstationen XLV, p. 195.

onze beschikking hebben. Eveneens zullen wij dan de bij de ontleding optredende suiker trachten te isoleeren.

Uit de hieronder medegedeelde analysen en de verrichte moleculairgewichtbepaling blijkt, dat de moleculair formule van het in vacuo gedroogde indican $C_{14} H_{17} NO_6$ is, dus met de formule van MARCHLEWSKI overeenkomt. [1]) De uit water gekristalliseerde verbinding bevat bovendien 3 mol. kristalwater, is dus $C_{14} H_{17} NO_6 + 3 H_2 O$, waarbij opgemerkt mag worden, dat ook het amygdaline 3 mol. kristalwater bevat en links draait evenals het indican.

Uit de waterige oplossing van het indican werd door verhitting met zoutzuur en het doorblazen van lucht onder toevoeging van ferrichloride als zuurstof overdrager, 91 pCt. gevormd van de hoeveelheid indigo, die volgens de vergelijking



$$2\, C_{14} H_{17} NO_6 + O_2 = C_{16} H_{10} N_2 O_2 + 2\, C_6 H_{12} O_6$$

of beter



$$C_{14} H_{17} NO_6 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6 + C_8 H_7 NO$$



$$2\, C_8 H_7 NO + O_2 = 2\, H_2 O + C_{16} H_{10} N_2 O_2$$

verkregen had moeten worden, doch de proefneming moet op grooter schaal herhaald worden, ten einde over de zuiverheid van het indigotine, bepaaldelijk over zijn gehalte aan indigorood, dat ook gevormd bleek, te oordeelen.

Wij merken nog op dat ons bij dit onderzoek geen enkel verschil gebleken is tusschen het indican uit Indigofera leptostachya en dat uit Polygonum tinctorium bereid, zoodat het ons voorkomt vast te staan dat beide planten hetzelfde indican bevatten.

Zoodra grootere hoeveelheden indican ons weder ter beschikking staan, hopen wij het onderzoek dezer belangrijke verbinding voort te zetten en uit te breiden.

Bij de elementairanalyse van het boven zwavelzuur in vacuo tot constant gewicht gedroogde indican werden de volgende resultaten verkregen:

I. 0.2416 gram indican (Indigofera) leveren bij verbranding met koperoxyd in zuurstofstroom 0.4960 gram koolzuur en 0.1257 gram water.

II. 0.2397 gram id. leveren 0.4928 gram koolzuur en 0.1244 gram water.

---

[1]) Het indican is dus isomeer met het door E. FISCHER uit amygdaline bereide glucosid, het amygdonitrilglucosid. Ber. D. Chem. Ges. XXVIII, p. 1508.

III. 0.1539 gram id. behandeld volgens de methode Kjeldahl-Gunning leveren 5.12 ccm. 1/10 N ammoniak.

IV. 0.6310 gram id. leveren op dezelfde wijze 20.60 ccm. 1/10 N. ammoniak.

Vergelijkt men de aldus gevonden pCt. samenstelling met de cijfers, die uit de formule van Marchlewski worden berekend:

	I.	II.	III.	IV.	Berekend voor $C^{14}H^{17}NO^{6}$.
C	56.0 pCt.	56.1 pCt.	—	—	56.95 pCt.
H	5.8 pCt.	5.8 pCt.	—	—	5.76 pCt.
N	—	—	4.7 pCt.	4.7 pCt.	4.75 pCt.

dan blijkt, dat het gevonden koolstofcijfer lager is dan het berekende, terwijl de cijfers voor waterstof en stikstof goed overeenstemmen. Om over de juistheid van het gevonden koolstofcijfer zekerheid te verkrijgen werden eenige verbrandingen op den natten weg met zwavelzuur en kaliumbichromaat volgens Messinger-Fritsch [1]) uitgevoerd, die het volgende resultaat gaven:

V. 0.1371 gram indican (Indigofera) gaven 0.2341 gram koolzuur.

VI. 0.2169 gram indican (Polygonum) gaven 0.4517 gram koolzuur.

Waaruit de volgende koolstofcijfers berekend worden:

V. 56.5 pCt. en VI. 56.8 pCt.

Van de nauwkeurigheid dezer methode hadden wij ons eerst door blanco proeven en eenige verbrandingen van salicylamid overtuigd. Wanneer wij nu als koolstofcijfer het gemiddelde nemen van de beide laatste bepalingen, dan is de samenstelling van het indican:

56.7 pCt. C

5.8 pCt. H

4.7 pCt. N

hetgeen met de uit de formule van Marchlewski berekende waarden voldoende overeenkomt.

Voor de bepaling van het moleculair gewicht werd de kryoscopische methode gebruikt, daar het indican te weinig oplosbaar was in de vloeistoffen, die voor de methode der kookpuntsverhooging gebruikt kunnen worden.

---

1) Lieb. Ann. 294. p. 79.

Twee bepalingen werden verricht:

I 0.1935 gram indican (Polygonum), opgelost in 24,89 gram water gaven een vriespuntsdaling van 0.058°.

II 0.8301 gram indican (Polygonum) gaven in 24.89 gram water opgelost een daling van 0.208°.

Hieruit vindt men voor het moleculairgewicht

I 248 en II 297

Het moleculairgewicht is dus geen veelvoud van 295. $C_{14} H_{17} NO_6$ moet als moleculaire formule over het indican worden aangenomen.

De bepalingen van het kristalwater werden gedaan met indican uit Polygonum.

I. 0.4149 gram indican verliezen bij droging in vacuo 0.0594 gram water.

II. 3.2262 gram verliezen 0.4943 gram.

III 0.2291 gram in vacuo gedroogd indican nemen bij liggen aan de lucht tot ongeveer constant gewicht [1]) 0.0393 gram water op.

Hieruit volgt dat het watergehalte, berekend op kristalwater houdend indican is:

I 14.32 pCt.

II 15.35 pCt.

III 17.2 pCt.

Berekend voor $C_{14} H_{17} NO_6 + 3 H_2O$ 15.5 pCt.

Scheikundig Laboratorium der Polytechnische School.

Natuurkunde. — H. A. Lorentz: „*Beschouwingen over de zwaartekracht*".

§ 1. Na de vorderingen die onze kennis van het mechanisme der electrische en magnetische verschijnselen in de laatste tientallen van jaren gemaakt heeft, dringt zich meer dan ooit de vraag op, of het mogelijk is, ook de zwaartekracht of algemeene aantrekkingskracht op te vatten als het gevolg van zekere toestandsveranderingen in den aether. Het eenvoudigst zou het zijn, wanneer daarbij aan den aether geene nieuwe eigenschappen behoefden te worden toege-

[1]) De hoeveelheid water, die het indican opneemt, hangt af van den vochtigheidstoestand van de lucht.

kend, wanneer men dus kon volstaan met de voorstelling dat in dit medium de tweeërlei toestandsveranderingen kunnen bestaan, die in een electrisch en een magnetisch veld gevonden worden, en dat deze toestandsveranderingen aan de bekende electromagnetische vergelijkingen voldoen.

Gaat men daarbij uit van het denkbeeld dat de aether rechtstreeks alleen kan werken op *geladen* deeltjes, op ionen, dan wordt men tot de voorstelling gedwongen dat elk deeltje der ponderabele stof uit twee ionen met gelijke, maar tegengestelde ladingen zou bestaan — of althans twee dergelijke ionen zou bevatten — en dat de gravitatie zou voortvloeien uit de krachten die op deze geladen deeltjes werken. Eene onderstelling, die reeds meermalen gemaakt is, en die zeker tegenwoordig, nu zoo vele verschijnselen met goed gevolg door eene theorie der ionen verklaard worden, aan aannemelijkheid heeft gewonnen.

De electromagnetische toestanden in den aether die mogelijkerwijze door hun invloed op de ionen tot eene aantrekking zouden kunnen leiden, moeten nu in elk geval van zoodanigen aard zijn dat zij alle ponderabele lichamen kunnen doordringen, zonder daarbij noemenswaard in intensiteit gewijzigd te worden. Aan deze voorwaarde voldoen electrische trillingen van uiterst kleine golflengte, en zoo rijst de vraag welke krachten op ionen zouden werken, wanneer in den aether dergelijke trillingen bestonden, die zich naar alle zijden voortplanten en zich over de geheele ruimte uitstrekken.

Nieuw is dit denkbeeld niet. Men weet hoe Le Sage de algemeene aantrekkingskracht toeschreef aan kleine stofdeeltjes, die in onnoemelijk groot aantal de wereldruimte met groote snelheid zouden doorvliegen, en door hunne botsingen tegen de grovere deelen der gewone materie de lichamen naar elkander toe zouden drijven. Afgezien van bezwaren die tegen deze theorie kunnen worden gemaakt, is het duidelijk dat zij niet past in het kader van onze tegenwoordige beschouwingen. Toen men echter geleerd had dat electrische golven, lichtstralen b. v., die zich in den aether voortplanten, evengoed als voortvliegende projectielen, een druk kunnen uitoefenen op de lichamen die er door getroffen worden, kon men de corpuscula van Le Sage door trillende bewegingen vervangen; dat men zoo wellicht tot eene physische theorie der gravitatie zou kunnen komen werd meer dan eens uitgesproken na de ontdekking der Röntgen-stralen. Zouden er niet trillingen in den aether kunnen bestaan van een nog veel grooter doordringingsvermogen dan deze stralen, en aldus geschikt om rekenschap te geven van eene kracht die voorzoover wij weten

volkomen onafhankelijk is van alle op de verbindingslijn van twee stofdeeltjes liggende ponderabele materie?

Wat men met de onderstelling van dergelijke trillingen kan doen en waarom men er het doel *niet* mede kan bereiken, moge vooreerst, voor wij (§ 5) tot andere beschouwingen overgaan, in het licht worden gesteld.

§ 2. In het punt $P(x, y, z)$ van den aether bevinde zich een ioon met de lading e, en eene zekere massa, dat misschien door eene elastische kracht, evenredig aan de verplaatsing, naar den stand P wordt teruggedreven, zoodra het dien verlaten heeft. Bestaat nu in den aether een „trillingsveld" met de dielectrische verplaatsing $\mathfrak{d}$ en de magnetische kracht $\mathfrak{H}$, dan werkt op het ioon eene evenals $\mathfrak{d}$ in richting wisselende kracht

$$4 \pi V^2 e \mathfrak{d} ,$$

(V snelheid van het licht), waarvan de componenten zijn

$$\mathrm{X} = 4 \pi V^2 e \mathfrak{d}_x , \quad \mathrm{Y} = 4 \pi V^2 e \mathfrak{d}_y , \quad \mathrm{Z} = 4 \pi V^2 e \mathfrak{d}_z . \quad . \quad (1)$$

Door deze kracht wordt het ioon in trilling gebracht; de verplaatsing (x, y, z) uit zijn oorspronkelijken stand wordt door eenvoudige differentiaalvergelijkingen bepaald.

Gemakshalve zullen wij ons voorstellen dat alle trillingen in den aether enkelvoudige zijn met de frequentie n, zoodat in de mathematische uitdrukkingen ervoor de factoren $\cos nt$ en $\sin nt$ voorkomen; de gedwongen trillingen van het ioon zullen dan kunnen worden voorgesteld door uitdrukkingen van den vorm

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{x} &= a e \mathfrak{d}_x - b e \dot{\mathfrak{d}}_x , \\ \mathrm{y} &= a e \mathfrak{d}_y - b e \dot{\mathfrak{d}}_y , \\ \mathrm{z} &= a e \mathfrak{d}_z - b e \dot{\mathfrak{d}}_z , \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin de coëfficienten a en b constanten zullen zijn. De termen met $\dot{\mathfrak{d}}_x$, $\dot{\mathfrak{d}}_y$ en $\dot{\mathfrak{d}}_z$ geven te kennen dat de phase der gedwongen trillingen van die der kracht (X, Y, Z) verschilt, en dit zal het geval zijn, zoodra de beweging aan een weerstand onderworpen is; de coëfficient b zal dan positief zijn. Een weerstand vloeit in elk geval reeds hieruit voort dat het ioon zelf, zoodra het in beweging is gekomen, trillingen in den aether uitzendt; de door het ioon in den aether opgewekte toestand werkt dan nl. op het deeltje terug, eene terugwerking die, zooals men weet, bovendien eene schijnbare ver-

grooting der massa teweegbrengt. Wij zullen intusschen aannemen dat met deze werking bij de opstelling der bewegingsvergelijkingen, en dus bij het opmaken der waarden van a en b rekening is gehouden, zoodat wij verder alleen de krachten te beschouwen hebben, die de op de plaats van het ioon in den aether bestaanden toestand, afgezien van den door het ioon zelf teweeggebrachten, veroorzaakt.

Daar wij in de formules (2) e als factor hebben neergeschreven zijn a en b onafhankelijk van de lading en hebben deze coëfficienten voor een negatief ioon hetzelfde teeken als voor een positief.

Zoodra nu het ioon den evenwichtsstand verlaten heeft, komen nieuwe krachten in het spel. In de eerste plaats zal de kracht $4\pi V^2 e \mathfrak{d}$ iets anders zijn geworden, daar op de plaats, waar het ioon zich bevindt, $\mathfrak{d}$ iets anders is dan in het punt P. Wij kunnen dit zoo opvatten dat bij de kracht (1) nog een nieuwe met de componenten

$$4\pi V^2 e \left(\mathrm{x} \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \mathrm{y} \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} + \mathrm{z} \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z} \right), \text{ enz.} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

is gekomen.

In de tweede plaats ondervindt het deeltje wegens zijne snelheid eene electromagnetische kracht met de componenten

$$e(\dot{\mathrm{y}}\, \mathfrak{H}_z - \dot{\mathrm{z}}\, \mathfrak{H}_y), \text{ enz.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Deze nieuwe krachten zijn, wanneer de uitwijking van het ioon zeer klein ten opzichte van de golflengte is, veel kleiner dan de krachten (1); zij zijn periodiek met de frequentie $2n$, en zullen dus nieuwe zwakke trillingen van het ioon teweegbrengen. Wij zullen daarvan echter afzien en alleen de middelwaarde der krachten (3) en (4) over een lang tijdsverloop of, wat op hetzelfde neerkomt, over eene volle periode $\frac{2\pi}{n}$ beschouwen.

§ 3. Het is nu onmiddellijk duidelijk dat deze kracht 0 zal zijn, wanneer het ioon zich *alleen* in een trillingsveld bevindt, waarin de voortplanting van golven naar alle zijden op dezelfde wijze en met dezelfde intensiteit plaats heeft. Anders wordt het, wanneer op eenigen afstand van P een tweede ioon Q geplaatst is, dat op dergelijke wijze als P in trilling geraakt, en dientengevolge trillingen in den aether uitzendt; dan kan op P eene kracht, natuurlijk in de richting der verbindingslijn, werken. Bij de berekening dezer kracht komt men tot vele termen die op verschillende wijze van den afstand

r afhangen. Wij zullen termen omgekeerd evenredig met r of r^2 behouden, maar die welke omgekeerd evenredig met eene hoogere macht zijn weglaten; inderdaad zal de invloed van deze termen, vergeleken met de eerstgenoemde, van de orde $\frac{\lambda}{r}$ zijn, als λ de golflengte is, die wij uiterst klein ten opzichte van r zullen onderstellen. Wij zullen ook alle termen weglaten, die een factor als $cos\ 2\pi k \frac{r}{\lambda}$ of $sin\ 2\pi k \frac{r}{\lambda}$ (k een matig getal) bevatten; deze wisselen van teeken bij uiterst kleine verandering van r en zullen uit de resulteerende kracht verdwijnen, wanneer wij, in plaats van *enkele* deeltjes P of Q, stelsels van deeltjes beschouwen, waarvan de afmetingen vele malen de golflengte λ bevatten.

Uit het gezegde kan nu vooreerst worden afgeleid dat men in de bovenstaande formules, wanneer men ze op het ioon P toepast, voor $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{H}$ de waarden mag nemen, zooals zij zouden zijn als Q er alleen was, en die men kan splitsen in $\mathfrak{d}_1$ en $\mathfrak{H}_1$, de grootheden die ook bij afwezigheid van Q zouden bestaan, en $\mathfrak{d}_2$ en $\mathfrak{H}_2$, door Q veroorzaakt.

Wij kiezen Q tot oorsprong, QP tot x-as, en nemen vooreerst voor x, y, z de termen in (2) met den coëfficient a.

Voor de kracht op P in de richting der x-as werkende, verkrijgen wij dan

$$4\pi V^2 e^2 a \left(\mathfrak{d}_x \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \mathfrak{d}_y \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} + \mathfrak{d}_z \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z}\right) + e^2 a (\dot{\mathfrak{d}}_y \mathfrak{H}_z - \dot{\mathfrak{d}}_z \mathfrak{H}_y) \quad . \quad . \quad (5)$$

Daar wij ons tot middelwaarden over eene volle periode bepalen, mogen wij in plaats van den laatsten term nemen

$$- e^2 a (\mathfrak{d}_y \dot{\mathfrak{H}}_z - \mathfrak{d}_z \dot{\mathfrak{H}}_y),$$

en vervangt men hierin $\dot{\mathfrak{H}}_y$ en $\dot{\mathfrak{H}}_z$ door

$$4\pi V^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z}\right) \quad \text{en} \quad 4\pi V^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial x}\right),$$

dan gaat (5) over in

$$2\pi V^2 e^2 a \frac{\partial (\mathfrak{d}^2)}{\partial x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waar nu $\mathfrak{d}$ de grootte der dielectrische verplaatsing aanwijst.

Neemt men hier voor $\mathfrak{d}$ de waarde $\mathfrak{d}_1$, dan is klaarblijkelijk de uitdrukking 0.

Wat $\mathfrak{d}_2$ betreft, merken wij op dat de dielectrische verplaatsing die Q op de lijn QP teweegbrengt in elk punt periodiek is. In verwijderde punten is de amplitudo $\frac{c}{r}$, waarbij c onafhankelijk van r is. Over eene volle periode is dan de middelwaarde van $\mathfrak{d}^2$ $\frac{1}{2}\frac{c^2}{r^2}$, en dit naar x, of naar r differentieerende, verkrijgt men eene uitdrukking met r^3 in den noemer.

Ook de termen in (6) die van het deel

$$2\,(\mathfrak{d}_{1x}\,\mathfrak{d}_{2x} + \mathfrak{d}_{1y}\,\mathfrak{d}_{2y} + \mathfrak{d}_{1z}\,\mathfrak{d}_{2z})$$

in $\mathfrak{d}^2$, d. w. z. van de combinatie van $\mathfrak{d}_1$ en $\mathfrak{d}_2$ afhangen, kunnen worden weggelaten. Willen wij nl. in deze termen geene factoren als $\cos 2\pi k\frac{r}{\lambda}$ of $\sin 2\pi k\frac{r}{\lambda}$ verkrijgen, dan moet er tusschen $\mathfrak{d}_1$ en $\mathfrak{d}_2$ òf geen phaseverschil òf een verschil dat onafhankelijk van r is, bestaan. Dit is nu alleen mogelijk, wanneer men een golfstelsel dat zich in de richting QP voortplant combineert met de trillingen die Q, voorzoover het door dit golfstelsel in beweging gebracht is, naar P zendt. De twee vectoren $\mathfrak{d}_1$ en $\mathfrak{d}_2$ hebben dan eene zelfde richting, loodrecht op de x-as, stel die der y-as, en zijn van den vorm

$$\mathfrak{d}_{1y} = q\cos n\left(t - \frac{x}{V} + \varepsilon_1\right)$$

en

$$\mathfrak{d}_{2y} = \frac{c}{r}\cos n\left(t - \frac{x}{V} + \varepsilon_2\right).$$

De middelwaarde van $\mathfrak{d}_{1y}\,\mathfrak{d}_{2y}$ over eene volle periode is

$$\frac{1}{2}\frac{qc}{r}\cos n\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\,,$$

wat, naar x gedifferentieerd, eene waarde omgekeerd evenredig met r^2 oplevert. Die waarde zouden wij dus moeten behouden, maar men moet bedenken dat zulk een waarde alleen verkregen wordt voor een uiterst klein gedeelte van al de golfstelsels die zich in den aether voortplanten; het is wegens de geringe energie van dat gedeelte, dat de verkregen uitkomst kan worden weggelaten.

§ 4. Wij hebben ons dus alleen met de termen in (2), die den coëfficient b bevatten, bezig te houden. Dit geeft ons de krachten

$$-4\pi V^2 e^2 b\left(\dot{\mathfrak{d}}_x \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \dot{\mathfrak{d}}_y \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} + \dot{\mathfrak{d}}_z \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

en

$$-e^2 b\,(\ddot{\mathfrak{d}}_y\,\mathfrak{H}_z - \ddot{\mathfrak{d}}_z\,\mathfrak{H}_y) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Wanneer Q er niet was zouden, zooals wij reeds weten, deze krachten te samen 0 zijn; ook de tweede zou dan 0 zijn. Immers, men kan er voor schrijven

$$n^2 e^2 b\,(\mathfrak{d}_y\,\mathfrak{H}_z - \mathfrak{d}_z\,\mathfrak{H}_y)\,, \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

en dit is volgens het thema van POYNTING $\frac{n^2 e^2 b}{V^2} S_x$, als S_x de energiestroom in de richting der x-as is, eene grootheid die moet verdwijnen, daar bij afwezigheid van Q door een vlakteelement, loodrecht op de x-as, even veel energie naar den eenen als naar den anderen kant zal gaan.

Wij komen dus tot het besluit dat de kracht (7), voor zoover zij van den toestand ($\mathfrak{d}_1$) afhangt, 0 is, en daaruit volgt dat de geheele kracht (7) moet verdwijnen; men kan nl. aantoonen dat zoowel het deel van (7), dat uit de combinatie der toestanden ($\mathfrak{d}_1$) en ($\mathfrak{d}_2$) voortvloeit, als het deel dat alleen van de trillingen van Q afhangt, 0 is. Wat het eerste deel betreft volgt dit uit eene dergelijke beschouwing als aan het slot der vorige § werd medegedeeld. Voor het tweede deel is het bewijs als volgt.

De uitdrukkingen voor de door Q in een willekeurig punt A der omgeving opgewekte trillingen zijn van den vorm

$$\frac{1}{r}\,\vartheta \cos n\left(t - \frac{r}{V} + \varepsilon\right),$$

waarin ϑ van de richting der lijn QA afhangt, en r de lengte dezer lijn voorstelt. Wil men nu bij het differentieeren van zoodanige uitdrukking naar de coördinaten geene hoogere machten van r in den noemer brengen — wat noodig is, als in (7) geene hoogere machten dan de tweede zullen verschijnen — dan moet men $\frac{1}{r}$ en ϑ als constant beschouwen. De factoren ϑ zijn verder zoo, dat de trillingen loodrecht op de verbindingslijn QA staan.

Valt nu A met P samen, dus QA met de x-as, dan is in de uitdrukking voor de door Q teweeggebrachte waarde van $\mathfrak{d}_x$ de factor $\vartheta = 0$, en daar die factor niet mede gedifferentieerd moet worden, verdwijnt elke term in (7).

Wij hebben dus alleen met (8) of (9) te doen. Laten wij daarin $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{H}$ op den geheelen, bij aanwezigheid van Q bestaanden bewegingstoestand betrekking hebben, dan kunnen wij er nog steeds voor schrijven

$$\frac{n^2\, e^2\, b}{V^2}\, \overline{\overline{S_x}}\,;$$

mits nu S_x den in *dat* geval bestaanden energiestroom voorstelt.

Nu is natuurlijk bij de gemaakte onderstellingen de strooming der energie symmetrisch rondom Q; als dus door een bol met den straal r om Q als middelpunt beschreven, eene hoeveelheid E energie naar buiten stroomt, zal

$$\overline{\overline{S_x}} = \frac{E}{4\,\pi\, r^2},$$

zijn, zoodat op P eene kracht

$$K = \frac{n^2\, e^2\, b\, E}{4\,\pi\, V^2\, r^2}$$

in de richting der x-as, van Q af werkt.

Daar in de ruimte rondom Q de toestand stationair is, moet door elk om dit ioon beschreven boloppervlak evenveel energie stroomen. Derhalve moet E onafhankelijk van r en de gevonden kracht omgekeerd evenredig met r^2 zijn.

Trilde nu Q zonder een weerstand te ondervinden, dan zou de totale energiestroom door den boven beschouwden bol en dus ook $K = 0$ zijn. Verzet zich echter, behalve de uit de uitstraling der trillingen voortvloeiende, nog een andere weerstand tegen de beweging van Q, dan verdwijnt, terwijl dit deeltje trilt, voortdurend electromagnetisch arbeidsvermogen, en evenveel moet door het boloppervlak worden toegevoerd. Dan is E negatief en komt men, daar b positief is, tot eene aantrekking. Deze aantrekking zou onafhankelijk van de teekens der ladingen van P en Q zijn.

Intusschen, de omstandigheid dat deze attractie alleen kan bestaan, wanneer voortdurend electromagnetisch arbeidsvermogen op eene of andere wijze verdwijnt, is wel voldoende om hierin geene verklaring van de zwaartekracht te zien. Bovendien zijn er nog andere bezwaren. Ik wil er alleen op wijzen dat, indien trillingen die zich met de snelheid van het licht voortplanten de oorzaak der gravitatie waren, deze kracht door de *beweging* der hemellichamen veel meer zou moeten worden gewijzigd dan de astronomische waarnemingen ons veroorloven te onderstellen.

§ 5. Houdt men er zich van overtuigd dat toestandsveranderingen in den aether, zooals zij in de electriciteitstheorie werden aangenomen, niet voldoende zijn om ook van de zwaartekracht rekenschap te geven, dan kan men toch nog beproeven, eene theorie der zwaartekracht op te stellen, die zich zooveel mogelijk bij de electromagnetische theorieën aansluit. Bij eene poging daartoe zullen wij ons laten leiden door een denkbeeld dat reeds lang geleden door MOSSOTTI werd uitgesproken en dat later door WILHELM WEBER en ZÖLLNER weder werd opgevat.

Volgens MOSSOTTI bestaat elk deeltje der ponderabele stof uit twee deeltjes met tegengestelde electrische ladingen. Tusschen twee deeltjes der weegbare stof bestaan dus vier krachten, aantrekkingen tusschen de ongelijknamige en afstootingen tusschen de gelijknamige electrische deeltjes. MOSSOTTI neemt aan dat de aantrekkingen iets grooter zijn dan de afstootingen, en dat dit verschil de gravitatie uitmaakt; eene eenvoudige beschouwing leert dat zoodanig verschil bestaan kan, al vallen de specifiek *electrische* werkingen der met elkander verbonden deeltjes geheel weg.

Wil men nu deze theorie handhaven, dan is het noodig haar in een vorm te brengen, die overeenkomt met de tegenwoordige gedaante der electriciteitstheorie, d. w. z. zich voor te stellen dat de positieve en negatieve ionen zekere toestanden in den aether opwekken en dat de vier krachten van MOSSOTTI uit deze toestanden in den aether voortvloeien.

In de electriciteitstheorie wordt aangenomen dat — wanneer de ionen in rust zijn — zoowel rondom een positief als rondom een negatief ioon eene dielectrische verplaatsing bestaat; deze dielectrische verplaatsingen zijn in 't eene geval van het ioon af en in 't andere geval daar naar toe gericht, maar zijn van denzelfden aard, zoodat zij, wanneer zij gelijktijdig in tegengestelde richting bestaan, elkander geheel opheffen.

Het is duidelijk dat men deze voorstellingswijze moet opgeven. Immers, werden de toestandsveranderingen in den aether rondom positieve en negatieve ionen bepaald door vectorgrootheden van volkomen denzelfden aard, zoodat, als een positief en een negatief ioon met elkander zijn vereenigd, alles in de omringende ruimte van den resulteerenden vector afhangt, dan zouden *electrische* werkingen slechts dan kunnen ontbreken, wanneer die resulteerende factor 0 was, maar dan zou er ook geene enkele andere werking meer kunnen bestaan; derhalve zou eene gravitatie, d. w. z. eene kracht zonder electrisch veld, onmogelijk zijn.

Wij zullen ons daarom iets anders voorstellen. Evenals bij MOSSOTTI

positieve en negatieve electrische ladingen een grooter verschil in wezen vertoonen dan door de teekens + en — wordt uitgedrukt (immers zij kunnen elkanders werkingen nooit geheel opheffen), zoo zullen wij aannemen dat de toestandsveranderingen die zij in den aether teweegbrengen niet geheel van denzelfden aard zijn, zoodat wanneer die twee veranderingen door tegengestelde vectoren worden voorgesteld, toch nooit eene totale opheffing van beide plaats heeft.

Kennen wij aan de twee toestandsveranderingen een zelfstandig bestaan toe, dan kunnen wij aannemen, dat zij wel is waar beide eene kracht op een ioon teweegbrengen, maar dat de eene toestand meer vat heeft op een positief en de andere meer op een negatief ioon. Door dit verschil bereiken wij hetzelfde als MOSSOTTI door de ongelijkheid der aantrekkende en afstootende krachten.

§ 6. Wij zullen aannemen dat elke der twee toestandsveranderingen zich, onafhankelijk van de andere, met de snelheid van het licht uitbreidt, zooals dat in de theorie van het electromagnetisch veld geleerd wordt. De vergelijkingen die deze uitbreiding bepalen nemen den eenvoudigsten vorm aan, wanneer men *twee* vectoren, de dielectrische verplaatsing $\mathfrak{d}$ en de magnetische kracht $\mathfrak{H}$, aanneemt, die dan te zamen de toestandsverandering bepalen. Deze vergelijkingen stellen wij nu tweemaal op, eens voor het veld dat door de positieve en eens voor het veld dat door de negatieve ionen wordt voortgebracht; in het eene stel vergelijkingen schrijven wij $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{H}$, in het andere $\mathfrak{d}'$ en $\mathfrak{H}'$. De voorstelling dat $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{d}'$ van verschillenden aard zijn, brengt hetzelfde voor $\mathfrak{H}$ en $\mathfrak{H}'$ mede.

Ik zal aan de vergelijkingen den vorm geven, dien ik in vroegere verhandelingen [1]) heb gebezigd en die berust op de onderstelling dat de ionen doordringbaar voor den aether zijn, en dat deze laatste in rust blijft als de ionen zich bewegen. Ter wille van de algemeenheid zullen wij aanstonds eene beweging der ionen onderstellen.

Zoowel de positieve als de negatieve ladingen denken wij ons met eindige ruimtedichtheid over de ionen verdeeld. De eenheden waarin deze dichtheden worden uitgedrukt, denken wij ons zoo gekozen dat in een deeltje der ponderabele stof, dat geene *electrische* werkingen uitoefent, het totale bedrag der positieve lading even groot is als dat der negatieve lading.

---

[1]) LORENTZ. La théorie électromagnétique de MAXWELL et son application aux corps mouvants, Arch. Néerl. XXV, p. 363; Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern.

De dichtheid der positieve lading noemen wij ϱ, die der negatieve lading ϱ'; het getal ϱ zij positief, ϱ' negatief.

De snelheid waarmede een ioon zich beweegt zij $\mathfrak{v}$.

De door de positieve ionen veroorzaakte toestandsverandering $(\mathfrak{d}, \mathfrak{H})$ bepalen wij door de vergelijkingen [1])

$$\left.\begin{aligned} Div\ \mathfrak{d} &= \varrho \\ Div\ \mathfrak{H} &= 0 \\ Rot\ \mathfrak{H} &= 4\pi\varrho\mathfrak{v} + 4\pi\dot{\mathfrak{d}} \\ 4\pi V^2\ Rot\ \mathfrak{d} &= -\dot{\mathfrak{H}}\ ; \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

en evenzoo den toestand $(\mathfrak{d}', \mathfrak{H}')$, dien de negatieve ionen teweegbrengen door

$$\left.\begin{aligned} Div\ \mathfrak{d}' &= \varrho' \\ Div\ \mathfrak{H}' &= 0 \\ Rot\ \mathfrak{H}' &= 4\pi\varrho'\mathfrak{v}' + 4\pi\dot{\mathfrak{d}}' \\ 4\pi V^2\ Rot\ \mathfrak{d}' &= -\dot{\mathfrak{H}}'. \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

In de electriciteitstheorie is de kracht die een geladen deeltje ondervindt, per eenheid van lading

$$4\pi V^2\mathfrak{d} + [\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{H}],$$

waarbij $\mathfrak{v}$ de snelheid van het deeltje is. [2])

Wij onderstellen nu dat voor een positief geladen deeltje met de lading e uit den toestand $(\mathfrak{d}, \mathfrak{H})$ eene kracht

$$k_1 = \alpha\,\{4\pi V^2\mathfrak{d} + [\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{H}]\}\,e \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

en uit den toestand $(\mathfrak{d}', \mathfrak{H}')$ eene kracht

$$k_2 = \beta\,\{4\pi V^2\mathfrak{d}' + [\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{H}']\}\,e \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

---

[1]) $Div\ \mathfrak{d} = \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial z}$

$Rot\ \mathfrak{d}$ is een vector met de componenten $\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z}$, enz.

[2]) $[\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{H}]$ is het vector-product van $\mathfrak{v}$ en $\mathfrak{H}$.

voortvloeit, waarbij α en β twee van elkander verschillende constante coëfficienten zijn.

Voor de krachten die tengevolge van de twee toestanden op een negatief geladen deeltje werken, stellen wij

$$k_3 = \beta \{ 4 \pi V^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v}' . \mathfrak{H}] \} e' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

en

$$k_4 = \alpha \{ 4 \pi V^2 \mathfrak{d}' + [\mathfrak{v}' . \mathfrak{H}'] \} e' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Zooals men ziet is in de formules uitgedrukt dat ($\mathfrak{d}$, $\mathfrak{H}$) op dezelfde wijze op e werkt als ($\mathfrak{d}'$, $\mathfrak{H}'$) op e' en omgekeerd.

§ 7. Laat het werkende stelsel bestaan uit onmiddellijk naast elkander liggende positieve en negatieve ionen, die elkander bij hunne beweging vergezellen. Voor de wiskundige behandeling is het 't eenvoudigst, wanneer wij ons voorstellen dat de positieve en negatieve ladingen elkander *doordringen*; zoodat overal $\varrho' = -\varrho$ is. Daar $\mathfrak{v}' = \mathfrak{v}$ ondersteld werd, volgt dan uit (I) en (II)

$$\mathfrak{d}' = -\mathfrak{d} \quad \text{en} \quad \mathfrak{H}' = -\mathfrak{H}.$$

In het aldus teweeggebrachte veld plaatsen wij nu twee gelijke en tegengestelde ladingen e en $e' = -e$, die zich met dezelfde snelheid $\mathfrak{v}$ bewegen. Uit (10)—(13) volgt dan

$$k_2 = -\frac{\beta}{\alpha} k_1 \quad , \quad k_3 = -\frac{\beta}{\alpha} k_1 \quad , \quad k_4 = k_1.$$

Op het positief geladen deeltje werkt eene kracht

$$k_1 + k_2 = k_1 \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

en op het negatief geladen deeltje eene kracht

$$k_3 + k_4 = k_1 \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

Daar dus een negatief en een positief geladen deeltje gelijke krachten in dezelfde richting ondervinden, is er *geen electrisch veld*. Maar wel werkt er op het paar deeltjes eene resulteerende kracht

$$2 k_1 \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right).$$

Wij zullen β een weinig grooter dan α onderstellen, zoodat $2\left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$ eene zekere negatieve waarde $-\varepsilon$ verkrijgt. Dan kan onze uitkomst aldus worden uitgedrukt:

Wil men de resulteerende kracht tusschen twee ponderabele stofmassa's leeren kennen, dan denke men zich voor een oogenblik alle negatieve ladingen weggenomen. De overblijvende positieve ladingen zullen zekere krachten op elkander uitoefenen. Keert men de richting dezer krachten om, en vermenigvuldigt men ze met den factor ε, dan verkrijgt men de gravitatie.

Het is duidelijk dat de bovenstaande theorie er op is aangelegd, om, voor rustende massa's, tot de wet van NEWTON te geraken. Ook ziet men gemakkelijk in, dat men de theorie los kan maken van de voorstelling dat de ponderabele stof uit positieve en negatieve ionen is opgebouwd en haar kan beperken tot de onderstelling dat de toestand die de zwaartekracht teweegbrengt zich op eene dergelijke wijze door den aether voortplant als de toestand in het electromagnetisch veld. Evengoed als men twee stelsels vectoren ($\mathfrak{d}$, $\mathfrak{H}$) en ($\mathfrak{d}'$, $\mathfrak{H}'$) kan aannemen, die beide zoowel bij de electromagnetische werkingen als bij de zwaartekracht in het spel zijn, kan men één zoodanig stelsel voor de eerstgenoemde werkingen en een tweede voor de zwaartekracht invoeren. Men kan onderstellen dat in het veld der zwaartekracht twee vectoren $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{H}$ bestaan, die, wanneer ϱ de dichtheid der ponderabele materie is, bepaald worden door de vergelijkingen (I) en dat de kracht op de eenheid van massa gegeven wordt door

$$- \eta \{ 4 \pi V^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{H}] \},$$

waarin η een zekere positieve coëfficient is.

§ 8. Voor elke theorie der gravitatie is het eene voorname vraag, welken invloed de beweging der hemellichamen op de onderlinge werking heeft. Het antwoord kan uit de boven medegedeelde vergelijkingen worden afgeleid; het vraagstuk stemt trouwens volkomen overeen met het overeenkomstige voor de electromagnetische werkingen van geladen deeltjes.[1])

Ik zal mij hier bepalen tot het geval dat om een centraal lichaam M, dat zich met eene standvastige snelheid p voortbeweegt, een tweede lichaam A rondloopt. De verbindingslijn in de richting van M naar

[1]) Zie de tweede der bovengenoemde verhandelingen.

A noemen wij *r*, de relatieve coördinaten van *A* ten opzichte van *M*: x, y, z; de snelheid der relatieve beweging w, den hoek dien zij met p maakt ϑ, en eindelijk de component der snelheid p in de richting van r, p_r.

Ik vind nu dat behalve de aantrekking

$$\frac{k}{r^2}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

die er zou zijn als beide lichamen stil stonden, de volgende krachten op *A* werken:

1º. Eene kracht in de richting van r

$$k \cdot \frac{p^2}{2V^2} \cdot \frac{1}{r^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

2º. Eene kracht met de componenten

$$-\frac{k}{2V^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p_r^2}{r}\right), \quad -\frac{k}{2V^2}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{p_r^2}{r}\right), \quad -\frac{k}{2V^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{p_r^2}{r}\right) \quad . \quad (16)$$

3º. Eene kracht

$$-\frac{k}{V^2}p \cdot \frac{1}{r^2}\frac{dr}{dt} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17)$$

in de richting van p.

4º. Eene kracht in de richting van r met de grootte

$$\frac{k}{V^2}\frac{1}{r^2}\, p\, w \cos\vartheta \quad \ldots \ldots \ldots \quad (18)$$

De krachten (15 en (16) hangen alleen van de gemeenschappelijke snelheid p af, de krachten (17) en (18) van deze en de relatieve snelheid w.

Het verdient de aandacht dat de bij (14) komende krachten alle met betrekking tot de kleine verhoudingen

$$\frac{p}{V} \quad \text{en} \quad \frac{w}{V}$$

van de tweede orde zijn. In dit opzicht vertoont de wet die in de bovenstaande formules ligt opgesloten eenige overeenkomst met

de wetten van WEBER, RIEMANN en CLAUSIUS, die verschillende sterrenkundigen op de planetenbewegingen hebben toegepast. Evenals in de wet van CLAUSIUS komen in onze formules ook absolute snelheden (nl. snelheden met betrekking tot den aether) voor.

Wil men voor de zwaartekracht eene dergelijke wet aannemen als voor de electrische krachten, dan ligt ongetwijfeld de in (15) — (18) uitgedrukte wet meer voor de hand dan de drie zooeven genoemde wetten.

§ 9. De krachten (15) — (18) brengen kleine storingen teweeg in de elementen eener planetenloopbaan; wij hebben daarbij onder p de snelheid te verstaan, waarmede het zonnestelsel in de ruimte voortgaat. Gebruik makende van de formules die TISSERAND in zijne Mécanique céleste mededeelt, heb ik de *seculaire* storingen berekend.

Zij a de halve groote as,
e de excentriciteit,
φ de helling met betrekking tot de ecliptica,
θ de lengte van den klimmenden knoop,
$\tilde{\omega}$ de lengte van het perihelium,
$\varkappa'$ de middelbare anomalie op den tijd $t = 0$, onder dien verstande dat, wanneer n de door a bepaalde middelbare beweging is, de middelbare anomalie op den tijd t gegeven wordt door

$$\varkappa' + \int_0^t n\, dt.$$

Laat verder λ, μ en ν de cosinus der hoeken zijn, die de snelheid p maakt met 1° den voerstraal naar het perihelium, 2° een voerstraal die uit dezen ontstaat door eene wenteling over 90° in de richting van de planeetbeweging, 3° de normaal op het baanvlak, naar die zijde getrokken, waar men de beweging der planeet tegengesteld ziet aan de beweging der wijzers van een uurwerk.

Zij $\omega = \tilde{\omega} - \theta$, $\dfrac{V}{p} = \delta$ en $\dfrac{n\,a}{V} = \delta'$ ($n\,a$ is de snelheid in eene cirkelbaan met den straal a).

Dan vind ik voor de veranderingen *gedurende één omloopstijd*

$$\Delta\, a = 0$$

$$\Delta\, e = 2\,\pi \sqrt{(1-e^2)} \left\{ \lambda\,\mu\,\delta^2 \frac{(2-e^2) - 2\sqrt{(1-e^2)}}{e^3} - \lambda\,\delta\delta' \frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2} \right\}$$

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\sqrt{(1-e^2)}}\,\nu\left\{[-\lambda\delta^2\cos\omega+\delta(e\delta'-\mu\delta)\sin\omega]\,\frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2}+\mu\delta^2\sin\omega\right\}$$

$$\Delta\theta = -\frac{2\pi}{\sqrt{(1-e^2)}\sin\varphi}\,\nu\left\{[\lambda\,\delta^2\sin\omega+\delta(e\,\delta'-\mu\,\delta)\cos\omega]\,\frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2}+\right.$$

$$\left.+\mu\,\delta^2\cos\omega\right\}$$

$$\Delta\tilde{\omega} = \pi(\mu^2-\lambda^2)\,\delta^2\,\frac{(2-e^2)-2\sqrt{(1-e^2)}}{e^4}+2\,\pi\,\mu\,\delta\delta'\,\frac{\sqrt{(1-e^2)}-1}{e^3}-$$

$$-\frac{2\,\pi\,tg\,\frac{1}{2}\,\varphi}{\sqrt{(1-e^2)}}\,\nu\left\{[\lambda\,\delta^2\sin\omega+\delta(e\,\delta'-\mu\,\delta)\cos\omega]\,\frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2}+\mu\,\delta^2\cos\omega\right\}$$

$$\Delta\varkappa' = \pi(\lambda^2-\mu^2)\,\delta^2\,\frac{(2+e^2)\sqrt{(1-e^2)}-2}{e^4}-2\,\pi\,\delta^2-2\,\pi\,\mu^2\,\delta^2-$$

$$-2\,\pi\,\mu\,\delta\,\delta'\,\frac{(1-e^2)-\sqrt{(1-e^2)}}{e^3}.$$

§ 10. Ik heb de berekening uitgevoerd voor MERCURIUS, en daarbij voor de rechte klimming en de declinatie van het apex der zonsbeweging genomen 276° en + 34°. De uitkomsten zijn

$$\Delta a = 0$$

$$\Delta e = \quad 0{,}018\,\delta^2 + 1{,}38\,\delta\,\delta'$$

$$\Delta\varphi = \quad 0{,}95\ \ \delta^2 + 0{,}28\,\delta\,\delta'$$

$$\Delta\theta = \quad 7{,}60\ \ \delta^2 - 4{,}26\,\delta\,\delta'$$

$$\Delta\tilde{\omega} = -\,0{,}09\ \ \delta^2 + 1{,}95\,\delta\,\delta'$$

$$\Delta\varkappa' = -\,6{,}82\ \ \delta^2 - 1{,}93\,\delta\,\delta'$$

Nu is $\delta' = 1{,}6 \times 10^{-4}$ en stelt men $\delta = 5{,}3 \times 10^{-5}$, dan wordt

$$\Delta e = 117 \times 10^{-10}\quad,\quad \Delta\varphi = 51 \times 10^{-10},$$

$$\Delta\theta = -\,137 \times 10^{-10},\quad \Delta\tilde{\omega} = 162 \times 10^{-10},\quad \Delta\varkappa' = -\,355 \times 10^{-10}.$$

Om de veranderingen in eene eeuw te verkrijgen moet men deze getallen met 415 en om de veranderingen van φ, θ, $\tilde{\omega}$ en $\varkappa'$ in seconden te vinden bovendien met $2{,}06 \times 10^5$ vermenigvuldigen. Men komt dan tot eene verandering van weinige seconden

φ, θ, $\tilde{\omega}$ en $\varkappa'$, en tot eene aangroeiing van ι ten bedrage van 0,000005.

Wij mogen hieruit besluiten dat de wijziging die wij aan de wet van NEWTON hebben aangebracht niet, zooals dat met de wet van WEBER tot op zekere hoogte gelukte, rekenschap kan geven van de beweging van het perihelium van MERCURIUS, maar dat wanneer wij niet den eisch stellen dat deze beweging door eene wijziging van NEWTON's wet moet worden verklaard, de ontwikkelde formules zonder bezwaar kunnen worden aangenomen. Of wellicht de aan de gewone uitdrukking voor de gravitatie toegevoegde termen bij andere hemellichamen een waarneembaren invloed kunnen hebben, zal nader onderzoek moeten leeren; waarschijnlijk is het niet.

Intusschen is het niet mijne bedoeling aan den bijzonderen vorm, dien ik in het voorgaande aan die termen gegeven heb, veel waarde te hechten. Het was er mij vooral om te doen, aan te toonen dat de zwaartekracht kan worden toegeschreven aan werkingen die zich met geene grootere snelheid dan die van het licht voortplanten. Zooals men weet heeft reeds LAPLACE de vraag van de voortplantingssnelheid der algemeene aantrekkingskracht behandeld, en hebben ook vele astronomen na hem onderzocht wat er gebeuren moet wanneer de invloed die van een hemellichaam A uitgaat een zekeren tijd behoeft om een tweede lichaam B te bereiken. Stel dat A zich met de snelheid p beweegt, terwijl de voortplantingssnelheid V is. Het is gemakkelijk aan te geven hoeveel de plaats A_1, waar A zich bevond toen het iets uitzond dat, met de snelheid V voortgaande, B op den tijd t bereikt, afwijkt van de plaats A_2 die A op den tijd t inneemt. Berekent men nu de werking alsof A op die plaats A_1 stil was blijven staan, dan komt men tot een invloed op de astronomische bewegingen die van de orde $\frac{p}{V}$ is; stelt men V gelijk aan de snelheid van het licht, dan wordt die invloed veel grooter dan met het oog op de waarnemingen mag worden toegelaten. Zouden de van $\frac{p}{V}$ afhankelijke termen niet te groot worden, dan moest men aannemen dat V vele millioenen maal zoo groot als de snelheid van het licht is.

Het blijkt uit het voorgaande dat men aan deze gevolgtrekking kan ontkomen. Toestandsveranderingen in den aether, die aan vergelijkingen van den vorm (I) gehoorzamen, planten zich met de snelheid V voort, en toch treden in de uitkomsten geene termen van de eerste orde $\frac{p}{V}$ of $\frac{w}{V}$ (§ 8) op, maar alleen termen met $\frac{p^2}{V^2}$ en

$\frac{p\,w}{V^2}$. Dit is te danken aan de eigenaardige wijze — hoe die is wordt door de vergelijkingen bepaald — waarop materie die in beweging verkeert den toestand van den aether wijzigt; de toestand van den aether is in het boven beschouwde geval *niet* dezelfde als wanneer het werkende lichaam in den stand A_1 stilstond.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt een opstel aan getiteld: „*Een bijzonder geval van de differentiaalvergelijking van* MONGE."

In aansluiting aan de Verslagen van de Vergaderingen van 25 Nov. en 30 Dec. 1899, deelen we hier de resultaten mede van ons onderzoek betreffende een geval waarin de vergelijking van MONGE uit drie termen bestaat.

Heeft de vergelijking van MONGE den vorm

$$s + \lambda t + \mu = 0$$

dan zal deze vergelijking alleen dan twee intermediaire integralen toelaten wanneer

$$\lambda = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial}{\partial q}(p\,\varrho + v) \qquad \mu = \frac{1}{\varrho} H\,(p\,\varrho + v)$$

waarin ϱ eene willekeurige functie van $x\,y\,z\,q$ voorstelt, de functie v voldoet aan de differentiaalvergelijking

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial q}\frac{\partial v}{\partial y} + \left(1 + \frac{q}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial q}\right)\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{1}{\varrho} H\,(\varrho)\,\frac{\partial v}{\partial q} = \frac{\partial \varrho}{\partial x}$$

en H de operatie $\frac{\partial}{\partial y} + q\frac{\partial}{\partial z}$ beteekent.

Een der intermediaire is dan

$$p\,\varrho + v = f(x)$$

waarin f eene willekeurige functie beduidt, terwijl de tweede gevonden wordt door verbinding van de beide integralen van het compleete systeem

$$H(\varrho)\frac{\partial V}{\partial q} - \frac{\partial \varrho}{\partial q}\frac{\partial V}{\partial y} - \left(\varrho + q\frac{\partial \varrho}{\partial q}\right)\frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

$$H(\varrho)\frac{\partial V}{\partial q} - \frac{\partial v}{\partial q}\frac{\partial V}{\partial y} - \varrho\frac{\partial V}{\partial x} - q\frac{\partial v}{\partial q}\frac{\partial V}{\partial z} = 0.$$

Speciale gevallen.

I. $s + \lambda t = 0$

Hier is $\mu = \frac{1}{\varrho} H(p\varrho + v) = 0$, dus

$$H(\varrho) = 0 \quad \text{en} \quad H(v) = 0$$

terwijl de differentiaalvergelijking voor v zich herleidt tot

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \varrho}{\partial x}.$$

Zij σ eene willekeurige functie van x, q, $u = z - q y$, dan vinden wij hier

$$\lambda = \frac{1}{\frac{\partial \sigma}{\partial u}}\left[p\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial u\, \partial q} - y\frac{\partial^2 \sigma}{\partial u^2}\right) + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x\, \partial q} - y\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x\, \partial u}\right].$$

De differentiaalvergelijking $s + \lambda t = 0$ bezit nu de beide intermediaire integralen

$$p\frac{\partial \sigma}{\partial u} + \frac{\partial \sigma}{\partial x} = f(x) \quad \text{en} \quad y\frac{\partial \sigma}{\partial u} - \frac{\partial \sigma}{\partial q} = f(q)$$

waarin f eene willekeurige functie voorstelt.

Deze uitkomsten zijn algemeener dan de sub IV vroeger medegedeelde; men vindt deze terug door te stellen

$$\varrho = e^{-\int \phi(q)\, dq} \qquad v = -\int e^{-\int \phi(q)\, dq}\, \psi(x, q)\, dq.$$

II. $s + \mu = 0.$

Hier is $\lambda = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial}{\partial q}(p\varrho + v) = 0$, dus

$$\frac{\partial \varrho}{\partial q} = 0 \quad \text{en} \quad \frac{\partial v}{\partial q} = 0$$

terwijl de differentiaalvergelijking voor v zich herleidt tot

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \varrho}{\partial x}.$$

Zij nu σ eene willekeurige functie van x, y, z, dan vinden we nu

$$\mu = \frac{1}{\frac{\partial \sigma}{\partial z}} \left[p \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial y \, \partial z} + q \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x \, \partial y} + q \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x \, \partial z} \right].$$

De differentiaalvergelijking $s + \mu = 0$, waarvoor men ook kan schrijven

$$\frac{d^2 \sigma}{dx \, dy} = 0$$

bezit als intermediaire integralen

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} + p \frac{\partial \sigma}{\partial z} = f(x)$$

$$\frac{d\sigma}{dy} = \frac{\partial \sigma}{\partial y} + q \frac{\partial \sigma}{\partial z} = f(y)$$

waarin weêr f eene willekeurige functie voorstelt.

Deze uitkomsten zijn slechts in vorm verschillende van de vroeger sub V medegedeelde.

Wiskunde. — De Heer P. H. SCHOUTE biedt eene mededeeling aan: *„Over de meetkundige plaats der middelpunten van hyperspherische kromming bij de normaalkromme der n-dimensionale ruimte"*.

Aan het slot der vorige mededeeling hebben wij er op gewezen, dat de kenmerkende getallen van de meetkundige plaats der middelpunten van hyperspherische kromming verlaging ondergaan, als eenige der oneindig ver gelegen punten van de gegeven rationale kromme samenvallen. We wenschen thans in een bepaald bijzonder geval het bedrag dier verlagingen op te sporen. We bedoelen het geval, waarin de gegeven kromme de „normaalkromme" N_n^n is van de n-dimensionale ruimte S_n, waarin ze vervat is. Zoo als bekend is, wordt deze kromme op rechthoekige coördinaatassen voorgesteld door de vergelijkingen

$$x_i = t^i, \quad (i = 1, 2, \ldots n) \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarbij t weer de parameterwaarde is van „het punt t'' der kromme. Wijl de grootheid ν der vorige mededeeling hier de eenheid is, heeft de n^{de}-machtsvergelijking $\nu = 0$ hier n wortels oneindig, waaruit volgt, dat de n oneindig ver gelegen punten der kromme in een enkel punt, het oneindig ver gelegen punt van de x_n-as, samenvallen. Ter voorbereiding van het algemeene geval van een willekeurige n beschouwen we echter eerst het geval $n = 3$ der ruimte-parabool.

1. Schrijven we ter vermijding van indices voor de rechthoekige coördinaten van een punt in S_3 als naar gewoonte x, y, z in plaats van x_1, x_2, x_3, dan is de ruimte-parabool voorgesteld door

$$x = t, \quad y = t^2, \quad z = t^3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

De vergelijking van het normaalvlak in het punt t is dan

$$x - t + 2t(y - t^2) + 3t^2(z - t^3) = 0$$

of, naar t gerangschikt

$$3t^5 + 2t^3 - 3zt^2 + (1 - 2y)t - x = 0 \quad . \; . \; . \quad (3)$$

Wijl deze vergelijking van den vijfden graad is in t, gaan er vijf normaalvlakken der ruimte-parabool door een willekeurig gegeven punt en is de meetkundige plaats R_b, zoo als vroeger reeds gevonden werd, dus van de vijfde klasse.

De vergelijking van het ontwikkelbaar oppervlak omhuld door de reeks der normaalvlakken (3) wordt verkregen door t te elimineeren uit (3) en haar afgeleide naar t. Dit wordt onmiddellijk teruggebracht tot het elimineeren van t uit de beide kubische vergelijkingen

$$\left.\begin{array}{r} 4t^3 - 9zt^2 + 4(1-2y)t - 5x = 0 \\ 135zt^3 + 12(10y-7)t^2 + 3(25x-8)t + 4(1-2y) = 0 \end{array}\right\},$$

waardoor met behulp van de bekende eliminatiemethode gevonden wordt

$$\begin{vmatrix} 4, & -9z, & 4-8y, & -5x, & 0, & 0 \\ 0, & 4, & -9z, & 4-8y, & -5x, & 0 \\ 0, & 0, & 4, & -9z, & 4-8y, & -5x \\ 135z, & 120y-84, & 75x-24, & 4-8y, & 0, & 0 \\ 0, & 135z, & 120y-84, & 75x-24, & 4-8y, & 0 \\ 0, & 0, & 135z, & 120y-84, & 75x-24, & 4-8y \end{vmatrix} = 0.$$

Het bedoelde ontwikkelbaar oppervlak is dus van den zesden graad; derhalve is zes de rang van R_b.

Door x, y, z op te lossen uit (3) en haar eerste en tweede afgeleiden naar t vindt men

$$\left.\begin{aligned} x &= 2\,t^3\,(\,9\,t^2+1) \\ 1-2\,y &= 3\,t^2\,(15\,t^2+2) \\ z &= 2\,t\,\;(\,5\,t^2+1) \end{aligned}\right\} \quad , \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

waaruit volgt, dat de kromme R_b van den vijfden graad is. In stede van 5, $2\,(5-1)$, $3\,(5-2)$ of 5, 8, 9 zijn de kenmerkende getallen van R_b dus 5, 6, 5.

In het voorbijgaan merken we hier op, dat het normaalvlak

$$2\,(3\,t^2\,x - 3\,t\,y + z) = 108\,t^7 + 147\,t^5 + 38\,t^3 + t \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

van de kromme R_b in het punt t naar behooren evenwijdig is aan het kromtevlak

$$t^3 - 3\,t^2\,x + 3\,t\,y - z = 0$$

der ruimte-parabool in het punt t. Wijl (5) van den zevenden graad is in t, is de meetkundige plaats R'_b, behoorende bij de kromme R_b als oorspronkelijke kromme, van de zevende klasse. Dit sluit met de in de vorige mededeeling verkregen algemeene uitkomst. Want het getal $3\,n-2$, hier 13, moet wegens de bijzonderheid sub ^{a}) met vier en wegens de bijzonderheid sub ^{b}) met twee verminderd worden. Immers, wijl ν een constante is, heeft de vijfdemachtsvergelijking $\nu = 0$ vijf gelijke wortels oneindig; bovendien hebben de drie vergelijkingen $\alpha'_1 = 0$, $\alpha'_2 = 0$, $\alpha'_3 = 0$ den factor $15\,t^2 + 1$ gemeen, in verband waarmee de kromme R'_b tevens twee toegevoegd onbestaanbare keerpunten blijkt te bezitten.

2. Wijl de hier voor het geval $n = 3$ gevolgde handelwijs zich niet zoo gemakkelijk op de ruimte S_n laat uitbreiden, zoeken we een anderen weg, waarbij dat bezwaar zich niet voordoet. Daartoe brengen we in herinnering, hoe men de vroeger gebezigde stelling bewijst, volgens welke de omhullende kromme van een ruimte met $n-1$ afmetingen, waarvan de vergelijking, lineair in de coördinaten x_i $(i = 1, 2, \ldots n)$, een parameter t tot den k^{den} graad bevat, de kenmerkende getallen

$$k, \quad 2\,(k-1), \quad 3\,(k-2), \ldots\ldots \,(n-1)\,(k-n+2)$$

heeft; waarbij dan stilzwijgend aangenomen wordt dat $k > n-2$ is,

wijl de laatste omhullende anders òf een meervoudig oneindig aantal punten bevat en dus geen kromme is, òf — zoo ze al uit een enkelvoudig oneindig aantal punten bestaat — in een ruimte S_{n-1} gelegen is. Werkelijk is hier steeds $k = 2n - 1$.

Het bedoelde bewijs kan geleverd worden met behulp van de twee volgende overwegingen:

a). Het stelsel van $s + 1$ vergelijkingen bestaande uit de k^{de}-machtsvergelijking

$$f(t) \equiv a_0 t^k + a_1 t^{k-1} + \ldots . a_{k-1} t + a_k = 0$$

en haar eerste, tweede, ... s^{de} afgeleiden naar t kan vervangen worden door een stelsel van $s + 1$ vergelijkingen van den $k-s^{\text{den}}$ graad in t, die alle coëfficiënten hebben lineair in de coëfficiënten van $f(t) = 0$ uitdrukbaar.

b). Men verkrijgt den graad der meetkundige plaats voorgesteld door $s + 1$ vergelijkingen van den $k-s^{\text{den}}$ graad in t, waarvan de coëfficiënten lineaire vormen in de coördinaten $x_i (i = 1, 2, \ldots n)$ zijn, door aan dit stelsel $n-s$ geheel willekeurig aangenomen lineaire vergelijkingen in die coördinaten toe te voegen en uit het aldus ontstane stelsel van $n + 1$ vergelijkingen, waarvan er $n-s$ geen t bevatten, de n coördinaten te elimineeren. De graad der resulteerende vergelijking in t is dan de graad der gezochte meetkundige plaats.

Het bewijs van deze twee hulpstellingen is zeer eenvoudig. De eerste is slechts een uitbreiding eener bekende stelling van EULER. Doet men de vergelijking $f(t) = 0$ door de substitutie $t = \dfrac{u}{v}$ in den homogenen vorm $\varphi(u, v) = 0$ overgaan, dan zijn de $s + 1$ bedoelde vergelijkingen

$$\frac{\partial^s \varphi}{\partial u^s} = 0, \quad \frac{\partial^s \varphi}{\partial u^{s-1}\, \partial v} = 0 \ldots, \frac{\partial^s \varphi}{\partial v^s}.$$

En door de in de tweede hulpstelling aangegeven handelwijs te volgen vindt men het aantal punten, dat de meetkundige plaats van $n-s$ afmetingen, bepaald door de $s+1$ vergelijkingen van den $k-s^{\text{den}}$ graad, gemeen heeft met de ruimte S_s, die de doorsnee is van de $n-s$ willekeurig aangenomen ruimten S_{n-1}.

Schrijft men nu de voorwaarde op, dat de eliminant van het stelsel der $n+1$ in de n coördinaten lineaire vergelijkingen verdwijnt, dan verkrijgt men een vergelijking van den $(s+1)$ $(k-s)^{\text{den}}$ graad in t en hiermee is de stelling bewezen.

3. De verlagingen nu, die de kenmerkende getallen der bij de ruimte-parabool behoorende meetkundige plaats R_b ondergaan, staan natuurlijk met den bijzonderen bouw der vergelijking (3) in verband. Eerstens is deze vergelijking niet volledig, want t^4 ontbreekt; ten tweede bevatten niet alle aanwezige termen alle drie de coördinaten x, y, z in hun coëfficiënten. We zullen nu eerst aantoonen, dat de laatste bijzonderheid de optredende verlagingen ook dan nog verklaart als we verzuimen de door de hulpstelling a) aangewezen vereenvoudiging aan te brengen; daarna laten we zien, dat de eerste bijzonderheid hier geen invloed heeft.

Vervangen we in den eliminant van het stelsel elk element door het getal, dat zijn graad in t aanwijst, en duiden we de door het differentieeren ontstane leege plaatsen door het teeken † aan, dan hebben we in de drie gevallen $s = 0, 1, 2$, die zich bij de ruimte-parabool voordoen, — onafhankelijk van het ontbreken van t^4 in (3) — met de drie symbolische vergelijkingen

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 5 \\ \dagger & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 5 \\ \dagger & 0 & 1 & 4 \\ \dagger & \dagger & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

te doen, die werkelijk toonen, dat de overeenkomstige vergelijkingen in t achtereenvolgens van de graden 5, 6, 5 zijn.

Vervangen we verder in den eliminant elk element door zijn term, die in t van den hoogsten graad is, dan vinden we met weglating van het eerste op zich zelf duidelijke geval

$$\begin{vmatrix} 1 & t & t^2 & t^5 \\ \dagger & 1 & 2t & 5t^4 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} 1 & t & t^2 & t^5 \\ \dagger & 1 & 2t & 5t^4 \\ \dagger & \dagger & 2 & 20t^3 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \end{vmatrix} = 0$$

en nu is het bij de willekeurigheid der coëfficiënten a, b van de vergelijkingen der vlakken S_2 duidelijk, dat men de termen van den hoogsten graad

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} t^2 & t^5 \\ 2t & 5t^4 \end{vmatrix} = 3\,(a_1\,b_2)\,t^6, \; - a_1 \begin{vmatrix} t & t^2 & t^5 \\ 1 & 2t & 5t^4 \\ \dagger & 2 & 20t^3 \end{vmatrix} = -\,12\,a_1\,t^5$$

en de bekende termen

$$(a_3\,b_4), \quad 2\,a_4$$

van deze vergelijkingen niet verdrijven kan door de handelwijs der eerste hulpstelling toe te passen of gebruik te maken van het ontbreken van den term t^4 in (3), waardoor vergelijkingen $f(t) = 0$, enz. van nog lageren graad worden verkregen. Immers, deze bewerkingen komen overeen met het verminderen van de elementen eener rij van bovenstaande determinanten met de met een vorm in t vermenigvuldigde overeenkomstige elementen eener andere rij en door deze bij determinanten zeer gebruikelijke transformatie-methode kan de graad van den determinant in t niet verlaagd worden. Dat toepassing van de eerste hulpstelling den graad van den algemeenen eliminant verlaagt van

$$k + (k-1) + \ldots + (k-s) = \frac{(2\,k - s)\;(s+1)}{2} \text{ tot } \frac{(2\,k - 2s)\;(s+1)}{2},$$

is dan trouwens ook slechts schijnbaar; in werkelijkheid is de eliminant der vergelijkingen

$$f(t) = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0, \;\ldots\; \frac{\partial^s f}{\partial t^s} = 0$$

reeds van den graad $(s+1)\;(k-s)$, hoewel ze naar den vorm te oordeelen van hoogeren graad schijnt. Aan den anderen kant gaat hier in het geval van de ruimte-parabool

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 5 \\ \dagger & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0 \text{ over in } \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 \\ \dagger & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{en} \quad \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0,$$

als we ons achtereenvolgens van de handelwijs der eerste hulpstelling of van de twee bij de rechtstreeksche oplossing gebruikte derde-

machtsvergelijkingen bedienen; dus blijft de determinant van den zesden graad in t.

4. We zijn thans in staat het algemeene geval, waarin n en $s < n$ willekeurig zijn en $k = 2n - 1$ is, volledig te behandelen. Stellen we als naar gewoonte door $p^{q|r}$ de analytische faculteit

$$p\,(p + r)\,(p + 2\,r)\,.\,.\,.\,\{p + (q - 1)\,r\}$$

voor, dan verschijnt de te onderzoeken vergelijking in den vorm

$$\begin{vmatrix} 1 & t & t^2 & \dots & t^{n-s-1} & t^{n-s} & \dots & t^{n-1} & t^{2n-1} \\ \dagger & 1 & 2t & \dots & (n-s-1)t^{n-s-2} & (n-s)\,t^{n-s-1} & \dots & (n-1)\,t^{n-2} & (2n-1)\,t^{2n-2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & (n-s)^{s|1}t^{n-s-1} & (2n-s)^{s|1}t^{2n-s-1} \\ a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & \dots & a_{1,n-s} & a_{1,n-s+1} & \dots & a_{1,n} & a_{1,n+1} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & \dots & a_{2,n-s} & a_{2,n-s+1} & \dots & a_{2,n} & a_{2,n+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n-s,1} & a_{n-s,2} & a_{n-s,3} & \dots & a_{n-s,n-s} & a_{n-s,n-s+1} & \dots & a_{n-s,n} & a_{n-s,n+1} \end{vmatrix} = 0.$$

Door vermenigvuldiging van de tweede rij met t, van de derde met t^2, enz. en van de $s+1^{\text{ste}}$ met t^s nemen de eerste $s+1$ elementen van elke kolom dezelfde macht van t aan. Hieruit volgt, dat

$$(n - s) + (n - s + 1) + \dots + (n - 1) + 2\,n - 1$$

verminderd met

$$1 + 2 + \dots \qquad + s$$

of $2\,n - 1 + s\,(n - s - 1)$ den graad der vergelijking aangeeft, indien de termen van den hoogsten graad en de bekende term niet verdwijnt. Nu is de bekende term het product van de getallen $1, 2, 6, 24, \dots$, met een determinant van coëfficiënten $a_{i,k}$; deze verdwijnt dus niet. En de termen van den hoogsten graad $2\,n - 1 + s\,(n - s - 1)$ hebben samen genomen tot coëfficiënt het product van een determinant van grootheden $a_{i,k}$ met

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 \\ n-s & n-s+1 & \ldots\ldots & n-1 & 2n-1 \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & (n-s)^{s+1} & (2n-s)^{s+1} \end{vmatrix},$$

wat zich herleiden laat tot

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 \\ n-s & n-s+1 & \ldots\ldots & n-1 & 2n-1 \\ (n-s)^2 & (n-s+1)^2 & \ldots\ldots & (n-1)^2 & (2n-1)^2 \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots \\ (n-s)^s & (n-s+1)^s & & (n-1)^s & (2n-1)^s \end{vmatrix}$$

en dit verschilt van nul, wijl het het product is van alle mogelijke verschillen der $s+1$ getallen $n-s$, $n-s+1$, ... $n-1$, $2n-1$ en onder deze geen gelijke voorkomen.

Volgens de nu verkregen einduitkomst zijn dus de kenmerkende getallen van de meetkundige plaats der middelpunten van hyperspherische kromming R_h bij de normaalkromme N_n^n achtereenvolgens

$$2n-1,\quad 3n-3,\quad 4n-7,\quad 5n-13,\quad 6n-21,\ \ldots\ 2n-1,$$

waaruit volgt, dat ze niet veranderen als men ze in omgekeerde volgorde neemt. In het bijzonder vinden we voor

$n = 2$ 3, 3
$n = 3$ 5, 6, 5
$n = 4$ 7, 9, 9, 7
$n = 5$ 9, 12, 13, 12, 9
$n = 6$ 11, 15, 17, 17, 15, 11
$n = 7$ 13, 18, 21, 22, 21, 18, 13
$n = 8$ 15, 21, 25, 27, 27, 25, 21, 15
$n = 9$ 17, 24, 29, 32, 33, 32, 29, 24, 17
$n = 10$ .... 19, 27, 33, 37, 39, 39, 37, 33, 27, 19.

Hiermee kan men de in de vorige mededeeling opgenomen tabel, die op de algemeene rationale ruimtekromme van minimum graad slaat, vergelijken.

Physiologie. — Mededeeling van den Heer HAMBURGER: *„Over het weerstandsvermogen der roode bloedlichaampjes".*

Nadat DUNCAN [1]) in 1867 terloops de aandacht had gevestigd op het feit dat bij chlorose de roode bloedlichaampjes kleurstof verliezen in een zoutoplossing, waarin dit bij den normalen mensch niet geschiedt, bepaalde MALASSEZ [2]) naar aanleiding van zijn studie over de telling der roode bloedlichaampjes de zoogenaamde resistentie dezer cellen, door bloed te vermengen met een zeer verdunde zoutoplossing en op bepaalde tijden na te gaan, hoeveel bloedlichaampjes overgebleven waren. Hoe sneller de bloedlichaampjes te gronde gingen, des te geringer de resistentie.

Na hem werden, eveneens door telling, doch op een andere wijze, resistentiebepalingen verricht door CHANEL [3]). Men vindt de beide methoden, zelfs in de Fransche literatuur, zelden geciteerd en nog zeldzamer toegepast. Het laatste geldt ook voor de methoden van LANDOIS, LAKER en ook van anderen, die het weerstandsvermogen tegenover electrische ontladingen, uitdrogen, en andere invloeden bepaalden.

Een betere ontvangst mocht ten deel vallen aan een methode van onderzoek, die oorspronkelijk slechts bestemd was om de wetten der isotonie bij de bloedlichaampjes te bestudeeren [4]), maar die in 1890 het eerst door VON LIMBECK [5]) werd aangewend om de resistentie der bloedlichaampjes bij den zieken mensch te onderzoeken. Zij bestaat in de opsporing der Na Cl-oplossing, waarin de eerste bloedlichaampjes op het punt staan kleurstof te verliezen. Geschiedt dit bijv. in een NaCl-oplossing van 0.50 pCt., dan noemt men 0.50 pCt. „het weerstandsvermogen van de minst resistente bloedlichaampjes".

Gaat men nu voort met de zoutoplossing te verdunnen, dan verliest ook een zeker aantal der meer resistente bloedlichaampjes hun gekleurden inhoud en eindelijk hebben alle bloedcellen dezen verloren, dus ook de meest resistente. Tegenover de zoutoplossing, die even sterker is dan de laatst bedoelde zijn dus de meest resistente nog opgewassen. Het is deze zoutoplossing, die dan de „maximum-

[1]) DUNCAN, Sitzungsber. d. Wiener Akad. v. Wissensch. 11 April 1867.

[2]) MALASSEZ, Mém. de la Soc. de Biol. 1873 p. 134; Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1895, p. 2.

[3]) CHANEL, Sur la résistance des globules rouges. Thèse Lyon 1886.

[4]) HAMBURGER, Kon. Akad. v. Wetensch. Proces-Verbaal der Zitting van 29 Dec. 1883. Archiv f. (Anat. u,) Physiol. 1886.

[5]) VON LIMBECK, Prager med. Wochenschr. 1890, N°. 28 u. 29.

resistentie" voorstelt (MOSSO [1]), VIOLA [2]). Er zijn met de bedoelde methoden (HAMBURGER-MOSSO-VIOLA) een betrekkelijk groot aantal resistentiebepalingen verricht, doch of zij het inzicht verruimd hebben in de physiologische en pathologische toestanden, welke er door bestudeerd moesten worden, mag op zijn gunstigst genomen, betwijfeld worden. Men zou eenigermate een uitzondering kunnen maken voor cyanose en koortsachtige toestanden. De waarneming dat bij cyanose „vermindering van resistentie" wordt waargenomen kan men ten minste terugbrengen tot het feit dat bij bloedlichaampjes, welke met CO_2 behandeld zijn, hetzelfde wordt waargenomen [3]) en voor het laatste verschijnsel bezitten wij een, naar mij voorkomt, bevredigende verklaring [4]). Dat bij koortsachtige toestanden de resistentie moet afnemen is duidelijk, wanneer men bedenkt dat bij koorts het alkaligehalte van het serum daalt, welke daling eveneens ten gevolge heeft dat de bijbehoorende bloedlichaampjes in een hoogere zoutconcentratie reeds kleurstof beginnen te verliezen dan die, welke in normaal serum hebben gelegen [5]).

De reden waarom bedoelde resistentiebepalingen tot dusverre weinig vruchtbaar zijn geweest, mag wel gezocht worden in de omstandigheid dat men zich er geen rekenschap van gaf, wat men eigenlijk bij de bepaling van de resistentie vaststelde, en welke physiologische beteekenis men aan de gevonden cijfers had te hechten. Nog in 1895 kon men, in de conclusies der dissertatie van URCELAY: „Sur la résistance des globules rouges", Thèse de Paris, lezen: „La cause de la résistance des globules rouges nous est inconnue", en dat op een tijdstip, dat de meeste der tot dusverre bekende resistentiebepalingen reeds verricht waren en URCELAY deze zelf met eenige vermeerderd had.

Wat mij zelf betreft, heb ik mij dan ook nooit aangetrokken gevoeld, mijne methode van onderzoek anders dan voor meer omschreven doeleinden te gebruiken; en opzettelijk heb ik tot dusverre steeds vermeden, het in casu onduidelijk woord resistentie te gebruiken bij

---

[1]) A. MOSSO, Archives Italiennes de Biol. 1887. T. VIII, p. 257.

[2]) VIOLA, Gazette degli Ospedali 1894, p. 115; Archives de Physiol. et de Pathol. générale 1895, p. 37.

[3]) HAMBURGER, Versl. en Meded. Kon. Akad. v. Wetensch. 3e R. Dl. IX. 1891, p. 197. Zeitschr. f. Biol. B. 28. 1892, S. 105.

[4]) Dezelfde, Verslagen der Kon. Akad. v. Wetensch. 28 Nov. 1896; 27 Febr. 1897. Zeitschr. f. Biol. 1897, S. 252.

[5]) Dezelfde, Versl. en Meded. d. Kon. Akad. van Wetensch., 3e R. Dl. IX, 1892, p. 354; Archiv f. (Anat. u.) Physiol. 1892, p. 513.

het uittreden van kleurstof onder den invloed van verschillende zoutoplossingen of andere stoffen.

In de tot mij gerichte uitnoodiging, op het aanstaande in Parijs te houden Internationale Medische Congres over het onderwerp een rapport uit te brengen, vind ik een welkome gelegenheid het vraagstuk thans te bestudeeren, te meer daar dit aanleiding geeft de in den laatsten tijd verrichte onderzoekingen over de volumebepaling van het protoplasmatisch net der bloedlichaampjes te controleeren.

Ik wil een poging wagen het begrip „resistentie" der bloedlichaampjes tegenover zoutoplossingen te analyseeren en zal mij daarbij in de allereerste plaats hebben af te vragen: door welke factoren wordt het door zoutoplossingen bewerkte uittreden van kleurstof uit de bloedlichaampjes beheerscht. Ik stel mij daarbij op het standpunt, dat het bloedlichaampje bestaat uit een protoplasmanet, in wier al of niet gesloten mazen zich de intraglobulaire vloeistof bevindt; het is deze vloeistof, welke uitsluitend het wateraantrekkend vermogen der cel vertegenwoordigt; het protoplasmanet heeft er geen aandeel aan.

Denkt men zich nu een bloedcel gebracht in een hypisotonische oplossing, dan zal dus alleen de mazeninhoud zwellen. De grootte dier zwelling zal bij een bepaalde hypisotonische oplossing des te aanzienlijker zijn, naarmate de osmotische drukking van de intracellulaire vloeistof grooter en ook naarmate bij een bepaald celvolume de hoeveelheid intracellulaire vloeistof grooter is. *Hoe aanzienlijker nu de vermeerdering van volume is, welke men de intracellulaire vloeistof kan doen ondergaan, zonder dat de protoplasmatische begrenzing kleurstof doorlaat, des te meer resistent mag het protoplasma beschouwd worden.*

Overweegt men het een en ander, dan blijken bij inwerking van verschillende zoutoplossingen op de roode bloedlichaampjes, drie of zoo men wil twee vormen van resistentie voor den dag te komen.

1. *De resistentie van het bloedlichaampje tegenover kleurstofverlies onder den invloed van verdunde oplossingen.*

Het is deze vorm van resistentie, welke men tot dusverre bepaald heeft. Zij is van gecompliceerden aard.

2. *De relatieve resistentie van het protoplasma tegen het doorlaten van kleurstof bij uitrekking.*

3. *De absolute resistentie van het protoplasma tegen het doorlaten van kleurstof bij uitrekking.*

ad. 1. *Resistentie van het bloedlichaampje tegen kleurstofverlies in verdunde zoutoplossingen.*

Gelijk werd opgemerkt, is deze de resistentievorm, welke men tot dusverre door de zoogenaamde bloedlichaampjesmethode heeft bepaald. Men voegt bij zoutoplossingen van langzaam afdalende concentratie enkele droppels van hetzelfde bloed en zal dan bijv. waarnemen dat in een Na Cl-oplossing van 0.49 pCt. eenige kleurstof is vrijgekomen, terwijl dit niet het geval is in een Na Cl-solutie van 0.50 pCt. Deze noemt men dan de (minimum)resistentie. Juister zou het in ieder geval zijn om, daar de resistentie omgekeerd evenredig is met de bedoelde grensconcentratie, haar uit te drukken door $\frac{1}{0.50}$; dus in het algemeen $R_{(bloedlichaampjes)} = \frac{1}{C_g}$, waarin C_g de grensconcentratie voorstelt, waarin de eerste bloedlichaampjes op het punt staan kleurstof te verliezen.

Het behoeft nauwelijks gezegd te worden, dat $R_b = \frac{1}{C_g}$ voor andere zouten dan Na Cl een andere numerieke waarde heeft. Bij de twee andere resistentievormen heeft de aard van de gebruikte opgeloste stof geen invloed op de verkregen waarde.

Wat de uitvoering der methode betreft, veroorloven wij ons een wijziging voor te stellen. Het schijnt ons, ook in verband met de bepaling van de andere vormen van resistentie, aanbevelenswaardig de bepalingen te verrichten in trechtervormige buisjes, waarvan het capillaire gedeelte gecalibreerd is en van onderen gesloten. Zij hebben denzelfden vorm als vroeger reeds beschreven werd [1]), doch met het oog op het gebruik van menschenbloed, een weinig kleinere afmetingen. Met een capillair pipetje meet men voor de verschillende buisjes, die allen een gelijk volume van verschillende zoutoplossingen bevatten, een bepaalde hoeveelheid bloed af (gedefibrineerd of oxalaat bloed) en laat de mengsels ½ uur aan zich zelve over. Vervolgens centrifugeert men. Na een kwartier reeds zijn bij een matige omdraaiingssnelheid de bloedlichaampjes bezonken en kan men door vergelijking vinden waar kleurstof begint uit te treden en waar nog niet. Deze wijze van experimenteeren heeft een drievoudig voordeel.

1°. is men, aangezien de relatieve hoeveelheid bloed en zoutoplossing is vastgesteld en ook de vorm en afmetingen der trechterbuisjes dezelfde zijn, in staat, beter dan tot dusverre kon geschieden

---

[1]) Verslagen der Kon. Akad. van Wetensch. 21 April 1897.

de resultaten van verschillende onderzoekers te vergelijken en wordt de eenheid bevorderd.

2°. zal, daar de vrijwillige bezinking niet behoeft te worden afgewacht, de tijd voor een resistentiebepaling bekort worden.

3°. kan men verder die buisjes, welke er voor in aanmerking komen, voor de bepaling van de beide andere resistentievormen gebruiken; doch daarover aanstonds meer.

Om de *maximum*-resistentie te vinden gaat men op dezelfde wijze te werk als voor de minimumresistentie; men zoekt de zoutoplossing die, met het bloed vermengd, een volkomen heldere, doorschijnende vloeistof geeft. De oplossing, die nog even troebel blijft, is de gezochte C'_g.

De maximumresistentie is dan $R'_b = \frac{1}{C'_g}$.

De gemiddelde resistentie $\frac{1}{2}(R_b + R'_b) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{C_g} = \frac{1}{C'_g}\right)$, terwijl men het verschil $R'_b - R_b = \frac{1}{C'_g} - \frac{1}{C_g}$ *resistentiebreedte* kan noemen. De bepaling van deze waarde schijnt mij niet zonder gewicht. Intusschen houde men in het oog dat hier grootheden van gecompliceerden aard bepaald worden, waarvan de kennis echter onder sommige omstandigheden belang kan hebben.

ad. 2. *Relatieve resistentie van het protoplasma*, R_{pr}.

Deze wordt gemeten door de verhouding van het volumen v_g dat de intraglobulaire vloeistof in maximo mag bereiken, voordat het protoplasma haar doorlaat, en het volumen v_n, dat die intraglobulaire vloeistof in normalen toestand bezit.

Deze verhouding $\frac{v_g}{v_n}$ kan men volgens drie methoden vinden:

Methode a.

Door de grensconcentratie (C_g) der Na Cl-oplossing te zoeken, waarin het bloedlichaampje maximaal zwelt, dus op het punt staat kleurstof te verliezen, en de concentratie C_n der Na Cl-oplossing, waarin het onveranderd van volume blijft, de Na Cl-oplossing dus welke met het serum isotonisch is. Aangezien het wateraantrekkend vermogen der intracellulaire vloeistof met dat van de omgeving onder verschillende omstandigheden overeenkomt, is $\frac{v_g}{v_n} = \frac{C_n}{C_g}$, ten minste wanneer men

de dissociatie van bloedlichaampjesinhoud en omringende NaCl-solutie buiten beschouwing laat [1]).

Voor de bepaling van C_n kan men de vriespuntmethode gebruiken, of indien men zeer weinig bloed heeft, de methode van GRIJNS-EYKMAN [2]).

Methode b.

Volgens deze methode zoekt men met hoeveel water men het overeenkomstige bloedserum kan verdunnen, zonder dat het toegevoegde bloed eenige kleurstof verliest. Zij x het procentgehalte aan toegevoegd water dan is $\frac{v_g}{v_n} = \frac{100 + x}{100}$.

Men kan de benoodigde hoeveelheid serum zeer beperken, door telkens wanneer men bij het verdunde serum bloed heeft gevoegd en $^1/_2$ uur gewacht, te centrifugeeren en wanneer de roode kleur dan nog niet is opgetreden, bij dit serum een bekende hoeveelheid water te droppelen, dit met het serum te vermengen en dan dit aldus verdunde serum met de onderliggende bloedlichaampjes in innige aanraking te brengen. Dit wordt herhaald totdat men kleurstof ziet uittreden. Men heeft voor deze methode dan hoogstens 8 cc. bloed noodig.

Methode c.

Men stelt volgens een vroeger door mij gegeven methode het volume van het protoplasmanet van een willekeurig quantum bloedlichaampjes vast [3]). Laat dit zijn π. Zij verder het volume der bloedlichaampjes in hun eigen serum V_n, dan is het volume der intraglobulaire vloeistof in den normalen toestand $V_n - \pi$ en in den maximaal gezwollen toestand $V_g - \pi$ en dus de relatieve resistentie $R_{pr} = \frac{V_g - \pi}{V_n - \pi}$.

Met deze methode *c* bepaalt men onmiddellijk de *gemiddelde* relatieve resistentie van het protoplasma. Immers, de drie waarden van V_g, V_n en π hebben betrekking op alle bloedlichaampjes samen.

Voor de beide andere tot 2 behoorende methoden moet men de

---

[1]) Dit is hier geoorloofd, gelijk elders zal uiteengezet worden. Hier zou deze uiteenzetting te ver voeren.

[2]) C. EYKMAN, Jaarverslag van het Laboratorium voor Patholog. Anat. en Bacteriol. te Weltevreden over het jaar 1894.

[3]) Verslagen der Kon. Akad. v. Wetensch. 28 Mei 1898.

resistentie voor de minst resistente en meest resistente afzonderlijk bepalen.

Zij voor methode *a* de NaCl-concentratie, waarin ook de meest resistente bloedlichaampjes op het punt staan kleurstof te verliezen C'_g, dan is de maximumresistentie $R'_{pr} = \frac{C_n}{C'_g}$, en de gemiddelde resistentie $\frac{1}{2}(R_{pr} + R'_{pr}) = \frac{1}{2}\left(\frac{C_n}{C_g} + \frac{C_n}{C'_g}\right)$.

Zij voor methode *b*, x' het procentgehalte aan water, dat men moet toevoegen om ook uit de meest resistente bloedlichaampjes kleurstofuittreden nagenoeg te weeg te brengen, dan is $R'_{pr} = \frac{100 + x'}{100}$. De gemiddelde resistentie zal dan zijn

$$\frac{1}{2}(R_{pr} + R'_{pr}) = \frac{1}{2}\left(\frac{100 + x}{100} + \frac{100 + x'}{100}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{200 + x + x'}{100}\right).$$

De waarden welke de methoden 2 *a*, *b* en *c* voor de gemiddelde resistentie hebben opgeleverd, stemmen uitnemend met elkander overeen.

De relatieve resistentiebreedte van het protoplasma geven wij aan door $R'_{pr} - R_{pr}$.

Deze waarde schijnt mij uit een physiologisch en pathologisch oogpunt van belang.

ad. 3. *Absolute resistentie van het protoplasma tegen het doorlaten van kleurstof bij uitrekking,* R_{pa}.

Oppervlakkig zou men meenen, dat de verhouding van den intracellulairen inhoud der bloedlichaampjes in den maximaal gezwollen en in den normalen toestand den graad der resistentie in absoluten zin uitdrukt. Dit is echter niet het geval. Men denke zich twee in hun eigen serum gelegen bloedlichaampjes van gelijke grootte; beide hebben een intraglobulairen inhoud van gelijke osmotische drukking, doch het volume van de intraglobulaire vloeistof is in het eerste bloedlichaampje grooter dan in het tweede. Wanneer het nu blijkt, dat die beide bloedlichaampjes toch in dezelfde zoutoplossing (C_g) kleurstof gaan verliezen, in welk geval de osmotische drukking van den intraglobulairen inhoud van beide ten slotte gelijk moet zijn, dan moet men daaruit besluiten, dat het protoplasma van het eerste bloedlichaampje meer resistent is dan van het tweede; want de absolute volumevermeerdering van het eerste bloedlichaampje was aanzienlijker dan van

het tweede. Bij gelijke C_n en C_g behoeft dus de resistentie nog niet dezelfde te zijn. Om van twee bloedlichaampjes de *absolute* resistentie van het protoplasma te kunnen vergelijken moet men het quotient $\frac{C_n}{C_g}$, dat wij trouwens daarom relatieve resistentie noemden, vermenigvuldigen met een factor f, die het procentisch volume van de intraglobulaire vloeistof uitdrukt, een factor, welke wij uit π (zie p. 635) berekenen.

$$f = \frac{V_n - \pi}{V_n} \times 100.$$

Aangezien wij niet weten of die factor bij de minimum-resistentie of bij de maximum-resistentie afzonderlijk mag gebruikt worden, omdat het onbekend is of het procentisch volume van het protoplasmatisch net in alle bloedlichaampjes van hetzelfde bloed dezelfde is, is het veiliger om den factor alleen aan te wenden daar waarbij deze in ieder geval behoort, n.l. bij de gemiddelde resistentie.

Men bepaalt derhalve bij deze derde methode de gemiddelde absolute resistentie van het protoplasma tegen het doorlaten van kleurstof bij uitrekking; dus $R_{pa} = f \frac{V_g - \pi}{V_n - \pi}$ (vergel. methode 2*a*).

Gelijktijdige bepaling der drie vormen van resistentie.

Stel men wil de drie resistentievormen bepalen bij den zieken mensch en men heeft dus weinig bloed beschikbaar. Men ontlast 1 cc bloed, defibrineert en filtreert of laat het vloeien in 0.2 cc natriumoxalaat van 1.5 pCt. Van dit bloed brengt men gelijke hoeveelheden (met een capillair pipetje afgemeten) in trechterbuisjes, die bevatten 0.30, 0.32, 0.34, 0.36, 0.38, 0.40, 0.42, 0.44, 0.46. 0.48, 0.50, 0.52, 0.54, 0.56 pCt. [1])

Men vermengt, laat $\frac{1}{2}$ uur staan en centrifugeert. Daarna stelt men vast in welk buisje kleurstof begon uit te treden. De daaropvolgende, meer geconcentreerde vloeistof, stelt C_g voor. Door vast te stellen waar het mengsel doorschijnend is geworden, vindt men de maximum-resistentie C'_g. Aldus is $R_b = \frac{1}{C_g}$ en $R'_b = \frac{1}{C'_g}$. (Methode 1).

[1]) Heeft men niet zooveel buisjes, dan kan men door grootere sprongen te nemen, d.w.z. door bijv. op te klimmen met 0.4 pCt. Na Cl, voorloopig zoeken waar ongeveer de grenzen voor minimum- en maximum-resistentie liggen en dan later nauwkeuriger vaststellen.

Thans worden 5 buisjes ingezet met gelijke hoeveelheden zoutoplossing en onderling gelijke hoeveelheden bloed.

Buisje (1), onverdund gedefibrineerd bloed.
„ (2), bloed + Na Cl 0.9 pCt. } om te zien in welke Na Cl-oplossing
„ (3) „ + „ 0.88 „ } het volume der bloedlichaampjes
„ (4) „ + „ 0.86 „ } gelijk wordt als in buisje 1.
„ (5) „ + de Na Cl-opl. zooeven gevonden, d. w, z. de grensopl. C_g, waarin de bloedlich. op het punt staan kleurstof af te geven.
„ (6) „ + Na Cl 1.5 pCt., mede ter bepaling van het protoplasmanet.

Alles wordt gecentrifugeerd tot constant volume.

De relatieve resistentie, zijnde $\frac{C_n}{C_g}$, kan men nu berekenen door de concentratie der Na Cl-opl. (2), (3) of (4) te deelen door die der Na Cl-opl. (5) (Methode 2*a*), of ook door uit de Na Cl-opl. (2), (3) of (4) en de Na Cl-opl. (6) het protoplasmatisch netwerk π te berekenen. Buisje (1) geeft V_n, buisje (5) geeft V_g en dus relatieve resistentie R_{pr} is ook $= \frac{V_g - \pi}{V_n - \pi}$. (Methode 2*c*)

Voor de berekening van de absolute resistentie, waarvan men slechts de *gemiddelde* kan vaststellen, is thans ook alles bekend. Zij is $100\, R_{pr} \frac{V_n - \pi}{V_n}$. (Methode 3).

Heeft men bij vergelijking van de resistentie van twee bloedsoorten reden aan te nemen, dat in den normalen toestand het volume van het protoplasmatisch net, of wat hetzelfde is, van de intracellulaire vloeistof niet verschilt, dan worden de bepalingen eenvoudiger en kan men volstaan met de resultaten van de methode 2*a*, 2*b* of 2*c*. Is nog bovendien de osmotische drukking van het bijbehoorende serum gelijk, dan is de 1e methode voldoende.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een opstel aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR., getiteld: „*Vergelijkingen waarin functies voorkomen voor verschillende waarde der onafhankelijk veranderlijke.*"

§ 1. Denken wij ons een electrischen vibrator op een afstand r van een vlakken spiegelenden wand. Willen wij op het oogenblik t de bewegingsvergelijking van dien vibrator opstellen, dan zullen

wij in aanmerking moeten nemen, dat er op dien vibrator krachten werken, die door hem zelven zijn uitgezonden en vervolgens op den wand teruggekaatst. Die krachten worden bepaald door den toestand van den vibrator op het tijdstip t', waarop de vibraties werden uitgezonden, d. w z. op een tijdstip, dat het oogenblik, waarop wij de bewegingswijze willen kennen, $2\,\frac{r}{V}$ voorafgaat. De bewegingsvergelijking, die de beweging van den vibrator bepaalt, zal dus behalve het electrische moment van den vibrator en de flucties daarvan op het oogenblik t die zelfde grootheden op het oogenblik $t' = t - 2\,\frac{r}{V}$ bevatten.

Dergelijke problemen van ingewikkelder aard, kunnen zich in grooten getale voordoen. Ten eerste kan men den invloed willen nagaan, dien verschillende vibratoren op elkaar uitoefenen, waardoor men een stel simultane differentiaalvergelijkingen krijgt op te lossen, die de eigenaardigheid, die wij behandelen, vertoonen.

Verder kunnen de verschillende lichamen, die men beschouwt, bewegen, waardoor r en dus het tijdverschil tusschen t en t' veranderlijk wordt. Hebben wij b.v. een vibrator, die zich loodrecht naar een vlakken spiegelenden wand toe beweegt, dan zal die op het tijdstip t' een afstand, dien wij r' noemen, van den wand verwijderd zijn geweest, zoodat

$$t' = t - \frac{r + r'}{V}.$$

Hierbij kan men juist de ponderomotorische werkingen willen nagaan, zoodat de grootheid r, die in t' voorkomt tevens de grootheid is, die men niet als functie van t kent, maar door middel van de differentiaalvergelijking als functie van t wil bepalen.

Soortgelijke vraagstukken doen zich natuurlijk ook voor in de leer van het geluid.

Ofschoon deze vraagstukken misschien niet van zoo groot belang zijn, dat het de moeite waard is daarvoor een volledige theorie van de bedoelde vergelijkingen te ontwerpen, wil ik, daar het mij niet bekend is, dat zij reeds behandeld zijn, op eenige bijzonderheden van de oplossing wijzen.

§ 2. In de physische vraagstukken komen steeds differentiaalvergelijkingen voor. Ik wil echter met het eenvoudiger geval beginnen, waarin de op te lossen vergelijking geen differentiaalquo-

tienten bevat. In het algemeen is zulk een vergelijking voor te stellen door:

$$F(y', y, x', x) = 0.$$

Hierin stelt y' voor de waarde van y, die men verkrijgt door in $y = f(x)$ voor x te substitueeren x'. Nu moet nog gegeven zijn hoe x' met de andere grootheden samenhangt. In het algemeen kan dit geschieden door nog te geven

$$F_1(y', y, x', x) = 0.$$

Het vraagstuk komt dus neer op het oplossen van

$$F(y', y, x', x) = 0 \quad \text{en} \quad F_1(y', y, x', x) = 0$$

waarbij nog gegeven is, dat de afhankelijkheid van y' van x' en van y van x door dezelfde functie wordt uitgedrukt.

Uit deze twee vergelijkingen kunnen wij y' en x' opgelost denken:

$$x' = \chi_1(x, y) \qquad y' = \chi_2(x, y).$$

Nemen wij nu een willekeurige waarde $x = x_1$ aan en een geheel willekeurige functie $y = \psi_1(x)$. Berekenen wij nu $y_1 = \psi_1(x_1)$ en $x_2 = \chi_1(x_1 y_1)$. Tusschen x_1 en x_2 kunnen wij dan y door de geheel willekeurig gekozen functie voorstellen. Substitueeren wij dan in $\chi_1(x y)$ en $\chi_2(x y)$ voor y de waarde $\psi_1(x)$ dan krijgen wij x' en y' beide uitgedrukt in x:

$$x' = \chi'_1(x) \qquad y' = \chi'_2(x).$$

Door uit deze twee vergelijkingen x te elimineeren vindt men $y' = \psi_2(x')$.

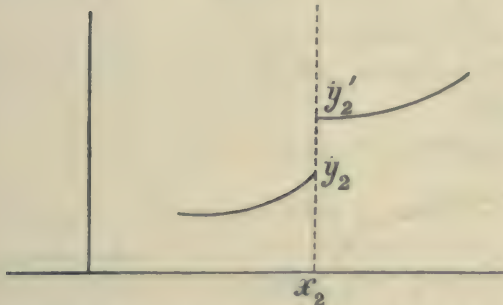
Bepaalt men nu weer

$$y_2 = \psi_2(x_2) \qquad \text{en} \qquad x_3 = \chi_1(x_2 y_2)$$

dan kan voor x tusschen de grenzen x_2 en x_3 de y voorgesteld worden door $\psi_2(x)$. Op geheel dezelfde wijze kan men nog functies $\psi_3(x)$, $\psi_4(x)$ enz. bepalen, die telkens een oplossing zullen zijn voor x tusschen x_3 en x_4, x_4 en x_5, enz. Met behulp van FOURRIER'sche integralen kunnen wij de oplossing dus schrijven

$$y = \int_{x_1}^{x_2} \int_0^\infty sin\,(ux)\,sin\,(vu)\,\psi_1\,(v)\,dv\,du +$$

$$+ \int_{x_2}^{x_3} \int_0^\infty sin\,(ux)\,sin\,(vu)\,\psi_2\,(v)\,dv\,du + \text{ enz.}$$



Op deze wijze krijgen wij echter geen continue lijn als oplossing. Telkens bij x_1, x_2, x_3 enz. zal in het algemeen de functie tweewaardig worden en uit twee takken bestaan, die geheel los van elkaar zijn. Wij hebben er namelijk niet voor gezorgd, dat de waarde $y_2 = \psi_1(x_2)$ waarmee het stuk lijn tusschen x_1 en x_2 eindigt, dezelfde is als $y'_2 = \psi_2(x_2)$ waarmede het stuk tusschen x_2 en x_3 begint. Deze laatste waarde voor y_2 is het die men voor y' moet substitueeren in $F(y', y, x', x) = 0$ en $F_1(y', y, x', x) = 0$ als men wil zien, of er wel aan de gegevens voldaan is door de punten (x_1, y_1) en (x_2, y_2) als punten (x, y) en (x', y') te nemen.

Door te stellen

$$y = \psi_1\,(x, c_1 \cdot c_2, \ldots . c_{n-1})$$

waarin $c_1, c_2, \ldots . c_{n-1}$ constanten voorstellen, waarover wij nog beschikken kunnen, vinden wij voor ψ_2, ψ_3 enz. ook functies, die diezelfde constanten bevatten.

Stelt men nu

$$y_2 = y'_2, \quad y_3 = y'_3 \ldots y_n = y'_n$$

dan kan men uit deze $n-1$ vergelijkingen de c's oplossen. Door de zoo verkregen waarden der c's in $y = \psi_1(x, c_1 \ldots c_{n-1})$ te substitueeren krijgt men tusschen x_1 en x_{n+1} een lijn als oplossing, die geen sprongen meer vertoont. De lijn vertoont echter nog wel knikken: in het algemeen zal $\frac{dy}{dx}$ bij de punten $x_2 \ldots x_n$ discontinu veranderen.

Wij moeten hierbij nog opmerken, dat het niet noodig is, dat steeds

$$x_1 < x_2 < x_3 < x_4 \text{ enz.}$$

Is er aan deze ongelijkheid niet voldaan, dan zal, ook al is ψ_1 een eenwaardige functie, y voor bepaalde waarden van x meerdere waarden vertoonen. Complicaties, die zich hierbij kunnen voordoen, b. v. dat x' voor bepaalde waarden van x imaginair wordt, of dat $x' = x$ of dergelijke gevallen, zal ik hier buiten beschouwing laten.

§ 3. Behalve deze algemeene oplossingen zijn er nog andere mogelijk, waarbij y door een continue functie van x is voor te stellen. Zulke oplossingen zal ik functie-oplossingen noemen.

Door een zeer eenvoudig voorbeeld zal ik het bestaan van zulk een functie-oplossing aantoonen.

Stellen wij namelijk als gegeven:

$$x' = P_1 y + Q_1 x \qquad \text{en} \qquad y' = P_2 y + Q_2 x .$$

Zoo wij nu de functie-oplossing van y door $\psi(x)$ voorstellen dan hebben wij:

$$y' = \psi(x') \quad \text{of} \quad \psi[P_1 \psi(x) + Q_1 x] = P_2 \psi(x) + Q_2 x .$$

Aan deze vergelijking moet identisch voldaan zijn. Het is duidelijk dat wij daartoe kunnen geraken door te stellen:

$$\psi(x) = a x .$$

Dan is:

$$P_1 a^2 + Q_1 a = P_2 a + Q_2$$

of

$$P_1 a^2 + (Q_1 - P_2) a - Q_2 = 0$$

$$a = \frac{P_2 - Q_1}{2 P_1} \pm \frac{1}{2 P_1} \sqrt{(P_2 - Q_1)^2 + 4 P_1 Q_2} .$$

§ 4. Wij zullen nu overgaan tot het beschouwen van differentiaalvergelijkingen.

Als voorbeeld zullen wij nemen een enkele (en niet een stel simultane) differentiaalvergelijking van de eerste orde; terwijl in de vergelijking, die aangeeft, hoe de waarde van x' gevonden wordt, geen differentiaalquotienten voorkomen.

De op te lossen vergelijking is dan:

$$F\left(\frac{dy'}{dx'}, \frac{dy}{dx}, y', y, x', x\right) = 0 ,$$

terwijl ook gegeven is:

$$x' = \varphi\,(y',\; y,\; x)\,.$$

Nemen wij een willekeurige waarde x_1 en stellen als oplossing, die voor een gedeelte geldt:

$$y = \psi_1\,(x)\,,$$

dan kunnen wij weer berekenen:

$$y_1 = \psi_1\,(x_1)$$

en met behulp daarvan

$$x_2 = \varphi\,[\,\psi_1\,(x_2)\,,\; y_1\,,\; x_1\,]$$

waaruit x_2 is op te lossen. x_1 en x_2 zijn weer de grenzen waarbinnen y door $\psi_1\,(x)$ is voor te stellen.

Uit de twee vergelijkingen:

$$x' = \varphi\,(y',\; y,\; x) \qquad \text{en} \qquad y = \psi_1\,(x)$$

is nu y te elimineeren en vervolgens x op te lossen als functie van y' en x'.

Stellen wij dit voor door:

$$x = \chi_1\,(x',\; y') \qquad \text{dan is} \qquad y = \psi_1\,[\,\chi_1\,(x', y')\,]$$

en

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d\,\psi_1\,[\,\chi_1\,(x', y')\,]}{d\,\chi_1\,(x', y')}$$

Door deze waarden van x, y en $\frac{dy}{dx}$ in de gegeven vergelijking:

$$F\left(\frac{dy'}{dx'}\,,\; \frac{dy}{dx}\,,\; y',\; y,\; x',\; x\right) = 0$$

te substitueeren, verkrijgen wij een differentiaalvergelijking:

$$F_1\left(\frac{dy'}{dx'}\,,\; y',\; x'\right) = 0$$

waarin nog slechts $\frac{dy'}{dx'}$, y' en x' voorkomen. Zij de oplossing dier vergelijking:

$$y' = \psi_2\,(x',\; c)$$

dan zal y voor te stellen zijn door $\psi_2(x)$ tusschen de grenzen x_2 en x_3, welke x_3 weer uit x_2 berekend kan worden met behulp van de formules

$$x_3 = \varphi(y_3, y_2, x_2)$$

$$y_2 = \psi_2(x_2) \qquad \text{en} \qquad y_3 = \psi_2(x_3)$$

ψ_2 bevat een constante c, waarover wij nog kunnen beschikken. Wij kunnen die zoo bepalen dat:

$$y_2 = \psi_1(x_2) = y'_2 = \psi_2(x_2, c) .$$

Door met ψ_2 op dezelfde wijze te werk te gaan als met ψ_1 kan men weer een differentiaalvergelijking:

$$F_2\left(\frac{dy'}{dx'}, y', x'\right) = 0$$

afleiden. De oplossing daarvan

$$y = \psi_3(x, c)$$

zal weer voor een stuk tusschen x_2 en x_3 de gevraagde functie voorstellen.

Op deze wijze kunnen wij y weer als een som van FOURRIER'sche integralen voorstellen, mits wij de differentiaalvergelijkingen $F_1 = 0$, $F_2 = 0$ enz. kunnen oplossen. De zoo geconstrueerde kromme zal geen sprongen vertoonen, maar de afgeleide $\frac{dy}{dx}$ zal in het algemeen in de punten $x_2 \ldots x_n$ discontinu zijn. Door in ψ_1 weer een willekeurig aantal constanten te stellen zal men er weer toe kunnen komen in een willekeurig aantal dier punten de $\frac{dy}{dx}$ continu te maken.

Hadden wij een differentiaalvergelijking van de tweede orde opgelost, dan zou ψ_2 twee constanten bevatten, waarover zoo te beschikken is, dat in x_2 zoowel de y_2 als de $\frac{dy}{dx}$ continu verloopt, zonder dat men kunstmatig in ψ_1 constanten behoeft in te voeren. Daar in mechanische vraagstukken steeds differentiaalvergelijkingen van minstens de tweede orde voorkomen, ziet men, dat deze oplossing aan den eisch voldoet, dat zoowel de coördinaten als hunne fluctics continu veranderen. De verandering der tweede fluctics kan discontinu zijn in sommige punten, maar dat is niet in strijd met de eischen der mechanica.

Inderdaad kan het bij sommige vraagstukken voorkomen dat tweede flucties, die vroeger 0 waren plotseling een eindige waarde verkrijgen, ook zonder dat wij daartoe oneindig groote krachten behoeven aan te nemen, b.v. als de draad, waaraan een toestel hangt, breekt of als een stroomgeleider gesloten wordt. Denken wij ons bijvoorbeeld een condensator met potentiaalverschil V en lading Q. De condensator is door een sluitdraad bijna gesloten. Vóór 't sluiten der geleiding zal de stroom $i = \frac{dQ}{dt}$ en ook de $\frac{di}{dt} = \frac{d^2Q}{dt^2}$ nul zijn. Sluit men vervolgens de geleiding dan zal op het eerste oogenblik i nog nul blijven, $\frac{di}{dt}$ echter zal plotseling de waarde V aannemen.

Ook deze differentiaalvergelijkingen hebben functie-oplossingen.

§ 5. Als voorbeeld van een toepassing van deze soort differentiaal vergelijkingen zal ik een vraagstuk behandelen, dat GALITZIN [1]) behandeld heeft zonder het verschil tusschen t en t' in aanmerking te nemen. Om tot een eenvoudiger voorstelling te komen zal ik de onderstellingen eenigszins wijzigen, zonder daardoor den aard van het vraagstuk te veranderen.

Ik denk mij namelijk twee stilstaande HERTZ'sche vibratoren in de punten P_1 en P_2 die beide slechts trillen in dezelfde richting loodrecht op hun verbindingslijn. De trillingsrichting zal ik als z-as en de verbindingslijn als x-as kiezen. Noemen wij verder den afstand tusschen beide $x_0 = x_1 - x_2$, dan is

$$t' = t - \frac{x_0}{V}.$$

Stellen wij verder de momenten der vibratoren voor door a_1 en a_2 en hun afstanden tot een willekeurig punt Q door r_1 en r_2 en voeren in:

$$\chi_1 = -\frac{a_1}{r_1} \qquad \chi_2 = -\frac{a_2}{r_2}.$$

De electrische kracht in de richting der z-as, uitgestraald door den vibrator in P_1 bedraagt in een willekeurig punt Q:

$$Z = V^2\left[\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial y^2}\right].$$

---

[1]) Wied. Ann. B. 56, H. 1 Anno 1895. Pag. 89—94.

Die kracht bedraagt dus in het punt P_2 waar $y = 0$

$$Z = V^2 \left\{ \frac{1}{x_0 V^2} \frac{d^2 a_1}{dt^2} + \frac{1}{x_0^2 V} \frac{da_1}{dt} + \frac{1}{x_0^3} a_1 \right\}.$$

Nemen wij verder aan, dat de trilling in iederen vibrator op zich zelf wordt bepaald door een kracht evenredig aan het moment, en dat er buitendien een demping is evenredig aan $\frac{d^3 a}{dt^3}$, dan is het vraagstuk teruggebracht tot het oplossen van twee vergelijkingen van den vorm:

$$A_1 \frac{d^3 a_1}{dt^3} + A_2 \frac{d^2 a_1}{dt^2} + A_3 a_1 + A_4 \left(\frac{d^2 a_2}{dt^2}\right)' + A_5 \left(\frac{da_2}{dt}\right)' + A_6 (a_2)' = 0. \quad (1)$$

$$B_1 \frac{d^3 a_2}{dt^3} + B_2 \frac{d^2 a_2}{dt^2} + B_3 a_2 + A_4 \left(\frac{d^2 a_1}{dt^2}\right)' + A_5 \left(\frac{da_1}{dt}\right)' + A_6 (a_1)' = 0. \quad (2)$$

waarin ( )' aanduidt, dat wij de grootheid tusschen haakjes moeten nemen zooals die was op het oogenblik $t - \frac{x_0}{V}$. De functie-oplossing hiervan wordt voorgesteld door:

$$a_1 = C_1 e^{st} \qquad a_2 = C_2 e^{st}$$

voeren wij deze waarden in de vergelijkingen (1) en (2) in en deelen door e^{st} dan krijgen wij:

$$C_1 (s^3 A_1 + s^2 A_2 + A_3) + C_2 (s^2 A_4 + s A_5 + A_6) e^{-s\frac{x_0}{V}} = 0.$$

$$C_2 (s^3 B_1 + s^2 B_2 + B_3) + C_1 (s^2 A_4 + s A_5 + A_6) e^{-s\frac{x_0}{V}} = 0.$$

waaruit wordt afgeleid:

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{s^2 A_4 + s A_5 + A_6}{s^3 A_1 + s^2 A_2 + A_3} e^{-s\frac{x_0}{V}} = -\frac{s^3 B_1 + s^2 B_2 + B_3}{s^2 A_4 + s A_5 + A_6} e^{s\frac{x_0}{V}}$$

$$(s^2 A_4 + s A_5 + A_6)^2 - (s^3 A_1 + s^2 A_2 + A_3)(s^3 B_1 + s^2 B_2 + B_3) e^{2s\frac{x_0}{V}} = 0. \quad (3)$$

Daar een exponentieele functie periodiek is, zullen er oneindig

veel waarden van s voldoen, en zal het systeem met oneindig veel perioden kunnen trillen.

De vergelijkingen, waarvan GALITZIN uitging in plaats van (1) en (2) waren:

$$i + C L \frac{d^2 i}{dt^2} + C M \frac{d^2 i'}{dt^2} = 0$$

$$i' + C' L' \frac{d^2 i'}{dt^2} + C' M \frac{d^2 i}{dt^2} = 0.$$

Daaruit leidt hij af in plaats van onze vergelijking (3) een vergelijking van den vorm [1]).

$$P s^4 + Q s^2 + 1 = 0.$$

Deze vergelijking is uit onze vergelijking (3) af te leiden door de volgende aannamen.

a. De demping wordt verwaarloosd, waardoor de termen met A_1 en B_1 wegvallen.

b. Er is geen HERTZ'sche vibrator genomen, maar een condensator, waarvan de platen zoo dicht bij elkaar zijn dat $a_1 = a_2 = 0$ ook al zijn er eindige hoeveelheden electriciteit door den draad gestroomd. Voor $\frac{da}{dt}$ moet dan $\frac{i}{l}$ geschreven worden, daar $a = l Q$ als Q de lading en l den afstand der platen van den condensator voorstelt. De sluitdraad wordt dan als een bijna gesloten keten beschouwd en als lang, vergeleken bij l. Hierdoor vallen de termen met A_6 weg.

c. Daar een constante stroom geen inductiewerking uitoefent, maar de inductiewerking slechts van $\frac{di}{dt}$ en niet van i afhangt, wordt aangenomen, dat de termen met A_5 zullen ontbreken.

d. Ten slotte wordt alleen een oplossing gezocht voor het geval dat de systemen zeer dicht bij elkander zijn, zoodat x_0 zeer klein wordt genomen. Ook zoo s complex is en door $\alpha + \beta i$ wordt voorgesteld is $e^{s\frac{x_0}{V}}$ bij benadering gelijk de eenheid, zoolang niet α of β zoo groot worden genomen, dat $\alpha \frac{x_0}{V}$ of $\beta \frac{x_0}{V}$ belangrijk van 0 afwijkt.

---

[1]) Vergel. 7 Bl. 93, Loc. cit. De grootheid z, die daarin voorkomt is de grootheid s uit onze formule.

Stelt men $e^{s\frac{x_0}{V}} = 1$ dan gaat onze vergelijking geheel in die van GALITZIN over.

De oplossing door GALITZIN gevonden is dus inderdaad een benaderde oplossing van het probleem, doch slechts een onvolledige oplossing. Immers hoe klein a_0 ook is, er kunnen steeds waarden van α of β genomen worden, waarvoor $\alpha \frac{x_0}{V}$ of $\beta \frac{x_0}{V}$ belangrijk van nul verschilt en dan krijgt men oplossingen, die door de methode van GALITZIN niet kunnen gevonden worden. Zonder nu verder op de interpretatie van vergelijking (3) in te gaan, kunnen wij toch dit zeggen, dat er slechts drie groepen van wortels kunnen bestaan, en wel:

1. De door GALITZIN gevonden wortels.

2. Wortels waarbij niet voldaan is aan de onderstelling, dat $\alpha \frac{x_0}{V}$ klein is. β kan dan nog alle waarden hebben. Een physische beteekenis van dergelijke wortels zie ik niet.

3. Wortels waarbij $\beta \frac{x_0}{V}$ niet klein is, en α nog alle waarden hebben kan.

β wordt dan minstens van de orde $\frac{V}{x_0}$ en de periode van de orde $\frac{x_0}{V}$. Dat een dergelijke oplossing zou moeten voorkomen, was vooraf in te zien. Waren de vibratoren vervangen door twee volkomen spiegelende vlakke platen, dan zou daartusschen een trilling kunnen heen en weer loopen met trillingstijd $\frac{2\,x_0}{V}$. Nu de vibratoren een andere gedaante hebben en ook in andere richtingen trillingen uitstralen, zal er een misschien zeer aanzienlijke correctie op dien trillingstijd moeten aangebracht worden, evenals voor de open uiteinden van een orgelpijp. Maar een trilling met een trillingstijd van de orde $\frac{x_0}{V}$ moet toch bestaan. Buitendien zal er nog een geheele reeks boventonen gevonden worden, daar vergelijking (3) oneindig veel wortels heeft.

Tot nu toe hebben wij ons slechts met de functie-oplossing opgehouden. Het is echter ook gemakkelijk de algemeene oplossing op te schrijven.

Stelt men toch tusschen t_1 en $t_1 + \frac{x_0}{V}$ het moment a_1 voor door $\varphi_1(t)$ en a_2 door $\psi_1(t)$, dan gaan de vergelijkingen (1) en (2) over in de volgende twee differentiaalvergelijkingen:

$$A_1 \frac{d^3 a_1}{dt^3} + A_2 \frac{d^2 a_1}{dt^2} + A_3 a_1 + A_4 \frac{d^2 \psi_1\left(t - \frac{x_0}{V}\right)}{d\left(t - \frac{x_0}{V}\right)^2} + A_5 \frac{d\,\psi_1\left(t - \frac{x_0}{V}\right)}{d\left(t - \frac{x_0}{V}\right)} + $$

$$+ A_6\, \psi_1\left(t - \frac{x_0}{V}\right) = 0$$

$$B_1 \frac{d^3 a_2}{dt^3} + B_2 \frac{d^2 a_2}{dt^2} + B_3 a_2 + A_4 \frac{d^2 \varphi_1\left(t - \frac{x_0}{V}\right)}{d\left(t - \frac{x_0}{V}\right)} + A_5 \frac{d\,\varphi_1\left(t - \frac{x_0}{V}\right)}{d\left(t - \frac{x_0}{V}\right)} + $$

$$+ A_6\, \varphi_1\left(t - \frac{x_0}{V}\right) = 0$$

Deze vergelijkingen zijn zeker op te lossen.

Noemen wij de oplossing:

$$a_1 = \varphi_2(t) \qquad \text{en} \qquad a_2 = \psi_2(t)$$

dan geven φ_2 en ψ_2 de oplossing van het vraagstuk tusschen de tijden

$$t_1 + \frac{x_0}{V} \qquad \text{en} \qquad t_1 + \frac{2\,x_0}{V}\,.$$

§ 6. Uit een wiskundig oogpunt zijn misschien alleen de functie-oplossingen eigenlijke oplossingen van het probleem. Er wordt nl. gevraagd naar een grootheid y als functie van x, die in een gegeven betrekking staat tot een grootheid y', die dezelfde functie van x maar voor een andere waarde van x voorstelt. In de algemeene oplossing is echter, als y gelijk $\psi_1(x)$ is, y' voorgesteld door een andere functie van x bijv. $\psi_2(x)$. Dat wij ψ_1 slechts tusschen de grenzen x_1 en x_2 en ψ_2 tusschen de grenzen x_2 en x_3 nemen, is niet essentieel: wij zouden ook als oplossing kunnen nemen:

$$y = \psi_1(x) + \psi_2(x) + \psi_3(x) + \text{enz.}$$

Wij behoeven er dan slechts op te letten, dat, als wij voor een

gegeven x de y kiezen, op een tak behoorende aan de kromme $y = \psi_n(x)$, dat wij dan y' kiezen moeten op een tak behoorende aan de kromme $y = \psi_{n+1}(x)$.

Uit een physisch oogpunt echter is de algemeene oplossing met FOURRIER'sche integralen wel de ware oplossing. Denken wij toch dat wij een enkel toestel met n graden van vrijheid op zekere wijze in beweging brengen en na het oogenblik t aan zich zelf overlaten, dan zal de beweging, die het na t uitvoert alleen afhangen van de n algemeene coördinaten en hun flucties. Hebben wij echter twee toestellen, die een werking op elkaar uitoefenen, die zich door een medium voortplant en laten wij die na het oogenblik t aan zich zelf over, dan zal de bewegingswijze na t niet alleen van hunne coördinaten en de flucties daarvan afhangen, maar ook van den toestand van het medium. De toestand van het medium op het oogenblik t geeft een volkomen beeld van hetgeen er gedurende zekeren tijd, het oogenblik t voorafgaande, met de systemen is voorgevallen. De bewegingswijze zal dus ook afhangen van hetgeen vroeger met de systemen is gebeurd, d. w. z. van de wijze, waarop zij in beweging zijn gebracht.

Denken wij bijv. bij het vraagstuk van GALITZIN dat de moleculen door botsingen in trilling worden gebracht, en dat die botsing zoo korten tijd duurt dat de botsingstijd θ kort is ten opzichte van $\frac{x_0}{V}$. Denken wij dat het molecuul I met III botst op het oogenblik t_1 dan zal tusschen t_1 en $t_1 + \theta$ de waarde $\frac{d^2 a_1}{dt^2}$ zeer groot zijn. Na dien tijd zal die grootheid tot een gemiddeld bedrag dalen; maar op het oogenblik $t + \frac{x_0}{V}$ zal op het molecuul II een grootere kracht gaan werken, die tot het oogenblik $t_1 + \frac{x_0}{V} + \theta$ voortduurt, en gedurende dien tijd aan $\frac{d^2 a_2}{dt^2}$ een abnormaal groote waarde geeft, tusschen $t_1 + 2\frac{x_0}{V}$ en $t_1 + 2\frac{x_0}{V} + \theta$ zal $\frac{d^2 a_1}{dt^2}$ weer een abnormaal groote waarde hebben, enz. Deze beweging is zeker niet in de functie-oplossing opgesloten.

Alvorens dus de theorie van GALITZIN over de verbreeding der spectraallijnen aan te nemen, zou dus een afzonderlijk onderzoek moeten plaats hebben om te zien in hoever wij mogen aannemen, dat de beweging der moleculen door de functie-oplossing bij benadering wordt weergegeven en in hoever van de functie-oplossing

weer alleen de door GALITZIN gevonden wortels behoeven in aanmerking genomen te worden. Hierbij zou men uit moeten gaan van onderstellingen omtrent de wijze, waarop de moleculen in trilling worden gebracht.

Ik zal echter niet verder op dit probleem ingaan, maar overgaan tot het meer ingewikkelde probleem van zich bewegende vibratoren, om na te gaan of er een verband aan te toonen is tusschen de ponderomotorische werkingen der straling en de moleculaire krachten, de oplossing van welk vraagstuk ik mij van begin af aan ten doel heb gesteld.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^0. 55 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, Dr. J. E. VERSCHAFFELT, *„Over de kritische isotherme en de dichtheden van verzadigden damp en vloeistof bij isopentaan en koolzuur."*

1. Teneinde uit mijne proeven over de capillaire stijghoogten in de nabijheid van de kritische temperatuur (behandeld in Meded. N^0. 28, Zittingsverslag van 27 Juni '96) [1]) de oppervlaktespanning af te leiden stelde ik de empirische formule

$$\varrho_l - \varrho_v = 0{,}243\,(1 - m)^{0{,}367}$$

op, die de door AMAGAT opgegeven dichtheden van vloeistof ϱ_l en damp ϱ_v van koolzuur bij de absolute temperatuur T en de gereduceerde temperatuur $m = \frac{T}{T_k}$ vrijwel voorstelt. Dit is niet het geval voor de temperaturen $\tau = 0°{,}1$, $\tau = 0°{,}35$, $\tau = 0°{,}85$, (stellende $\tau = T_k - T$), waarbij

$$\frac{\Delta \log(\varrho_l - \varrho_v)}{\Delta \log \tau} = 0{,}521 \text{ tusschen } \tau = 0°{,}1 \text{ en } 0°{,}35$$

$$0{,}468 \quad \text{»} \quad \tau = 0°{,}35 \quad \text{»} \quad 0°{,}85$$

is (Comm. N^0. 28 p. 12). In deze buurt zou men om de door AMAGAT gegeven interpolatiekromme door mijne formule voldoende voor te stellen den exponent van $(1 - m)$ moeten laten klimmen van 0,367 tot 0,5 bijv., de waarde, die voorkomt in de theoretisch door VAN DER WAALS afgeleide en empirisch door CAILLETET en MATHIAS gegeven formule $\varrho_l - \varrho_v = A\sqrt{(1 - m)}$.

---

1) Comm. fr. the phys. Lab. at Leiden N^0. 28, Dr. J. E. VERSCHAFFELT. Measurements on the capillary ascension of liquefied carbonic acid near the critical temperature.

Deze afwijking zou gelijk in Med. N°. 28 wordt opgemerkt, (ib. p. 14) wel hierin gelegen kunnen zijn, dat AMAGAT zijn interpolatiekromme, zonder dat er een voldoend experimenteel bewijs voor kon worden aangevoerd, naar den kritischen toestand toe met een parabool van den tweeden graad had afgerond. Bij de zeer nauwkeurige, nog niet door interpolatie gecorrigeerde dichtheidsbepalingen van isopentaan door SYDNEY YOUNG, voor welke ik nu eene formule van denzelfden vorm als de boven aangehaalde, n.l.:

$$\varrho_l - \varrho_v = 0{,}11058\, \tau^{0{,}3434}$$

heb berekend, blijkt inderdaad de overeenstemming van waarneming en berekening ook nog bij de hoogste temperaturen ($\tau = 0°{,}4$) te bestaan.

$\frac{\Delta \log (\varrho_l - \varrho_v)}{\Delta \lg \tau}$ is tusschen $\tau = 1°{,}8$ en $0°{,}8$ nog 0,344
$\tau = 0°{,}8$ en $0°{,}4$ nog 0,337

terwijl volgens de wet der overeenstemmende toestanden uit de bovengenoemde afwijking bij de interpolatiekromme van koolzuur reeds bij $\tau = 1°{,}5$ een duidelijke aangroeiing te voorspellen zou zijn.

Er zijn dus voorshands geen *experimenteele* gronden aan te voeren voor de onderstelling, dat niet tot in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand $\varrho_l - \varrho_v = A\,(1 - m)^{0{,}3434}$ zou gelden in plaats van de theoretische formule $\varrho_l - \varrho_v = A\,(1 - m)^{\frac{1}{2}}$.

De bijgevoegde tabel toont aan dat mijne formule het dichtheidsverschil juist aangeeft tot ongeveer $\tau = 60°$. Bij lagere temperaturen wordt de overeenstemming steeds minder.

TABEL I.

τ	$(\varrho_l - \varrho_v)$ waarg.	$(\varrho_l - \varrho_v)$ berek.
0,4	0,0810	0,0807
0,8	0,1023	0,1024
1,8	0,1351	0,1353
2,8	0,1567	0,1575
4,8	0,1889	0,1895
7,8	0,2240	0,2239
11,8	0,2591	0,2581
17,8	0,2982	0.2972
27,8	0,3477	0,3464
37,8	0,3862	0,3849
47,8	0,4169	0,4173
57,8	0,4443	0,4454
67,8	0,4680	0,4705

2. De door VAN DER WAALS afgeleide betrekking tusschen de oppervlaktespanning σ en de gereduceerde temperatuur m

$$\sigma = C\,(1 - m)^{3/2}$$

hangt ten nauwste samen met den vorm der isotherme in de nabijheid van het kritisch punt, door welke ook de zooeven gevonden formule voor de dichtheden van vloeistof en damp (met behulp van het criterium van MAXWELL–CLAUSIUS) bepaald moet zijn.

Nu de exponent $^1/_2$ in het verschil van vloeistof- en dampdichtheid bij de eenvoudige onderstelling van VAN DER WAALS, dat de isotherme eene kromme van den derden graad is, blijkt vervangen te moeten worden door eene meer samengestelde breuk, heb ik onderzocht of de kritische isotherm niet op analoge wijze met behulp van een gebroken exponent kon worden voorgesteld.

Ik kwam daarbij tot de uitkomst, dat de waarnemingen van S. YOUNG omtrent het verloop der kritische isotherme van isopentaan goed worden voorgesteld door de formules:

$$p = p_k - p_k \left(1 - \frac{v_k - b}{v - b}\right)^n, \quad \text{voor} \quad v > v_k$$

en

$$p = p_k + p_k \left(\frac{v_k - b}{v - b} - 1\right)^n, \quad \text{voor} \quad v < v_k\,;$$

waarin $p_k = 32{,}92$ atm., $v_k = 4{,}266$ c.M^3. (soortelijk volumen), $b = 0{,}518$, en $n = 4{,}259$. Dat deze formules goed met de waarnemingen overeenstemmen blijkt uit de volgende tabel:

TABEL II.

v	p (waarg.)	p (berek.)
19,41	19,99	20,06
16,91	21,95	21,99
14,40	24,13	24,27
11,91	26,84	26,86
9,440	29,69	29,65
4,505	32,92	32,92
3,160	33,70	33,73
3,050	34,39	34,35
2,939	35,49	35,56
2,829	37,49	37,32
2,718	40,51	40,37
2,608	45,49	45,27
2,497	53,51	53,58
2,431	60,59	60,42
2,394	65,24	65,60
2,361	70,63	70,87

Uit de voor $v > v_k$ gegeven formule volgt, voor zeer groote v: $pv = 525{,}5$, waaruit $R = 1{,}140$, in goede overeenstemming met de waarde 1,138 die men vindt door toepassing van de wet van AVOGADRO als grenswet [1]).

Om te zien of mijne formules ook voor zeer hooge drukkingen eene voldoende benadering geven, heb ik uit AMAGAT's isothermennet voor koolzuur de kritische isotherme berekend. Als kritische temperatuur vond ik 31°,4 C., waaruit volgde $p_k = 73{,}6$ atm.; voor v_k nam ik de waarde 0,00424 (het normaal volumen als eenheid gekozen zijnde), berekend uit de kritische dichtheid 0,464. Uit de volgende tabel blijkt, dat, wanneer men stelt $n = 4$ en $b = 0{,}00045$, mijne formules de waarnemingen tot bij drukkingen van ± 800 atm. goed weergeven. In de derde kolom heb ik de drukkingen berekend bij de waargenomen volumina, en in de vierde kolom de volumina bij de waargenomen drukkingen.

TABEL III.

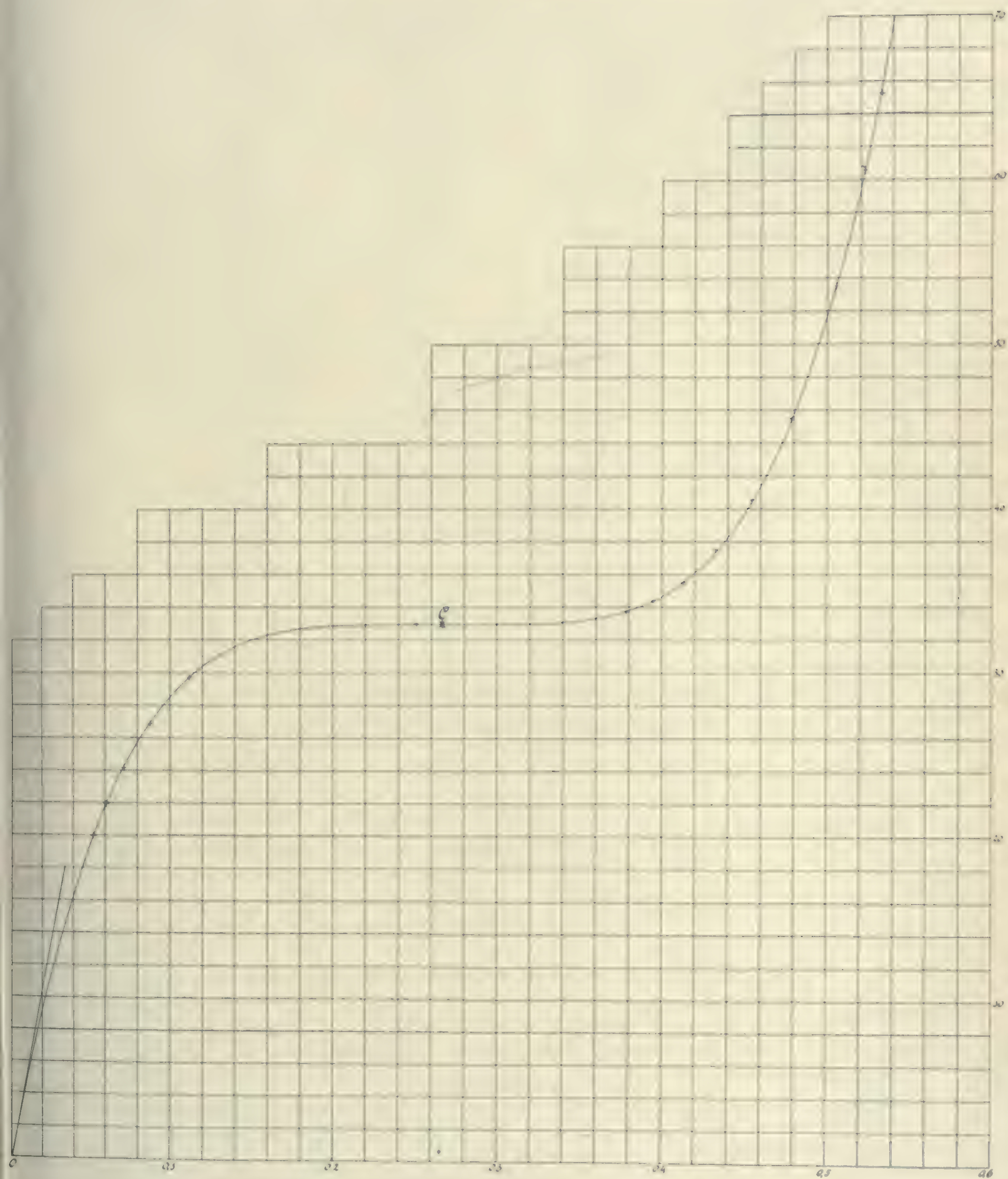
p	v	p (berek.)	v (berek.)
1000	0,001752	1055	0,001764
950	1767	989	1776
900	1782	927	1789
850	1799	864	1803
800	1815	808	1817
750	1832	752	1835
700	1847	709	1850
650	1864	659	1868
600	1887	603	1888
550	1909	552	1910
500	1934	504	1936
450	1965	448,5	1964
400	1998	397,3	1996
350	2037	346,7	2034
300	2087	294,3	2081
275	2115	268,5	2108
250	2148	242,9	2139
225	2182	220,3	2175

[1]) Gebruik makende van de theoretisch normale dichtheid voor waterstof

$$0{,}00008955 \times 1.00069 = 0{,}00008961$$

en het moleculair gewicht van $C_5H_{12} = 71.82$ (verg. Comm. fr. the Leiden laboratory N°. 47 pg. 12.)

Dr. J. E. VERSCHAFFELT, „Over de kritische isotherme en de dichtheden van verzadigden damp en vloeistof bij isopentaan en koolzuur."



p	*v*	*p* (berek.)	*v* (berek.)
200	2220	198,6	2217
175	2263	177,6	2269
150	2333	151,0	2336
125	2432	124,6	2430
100	2600	98,7	2587
76,30	3090	76,25	3086
74,50	3283	74,57	3295
73,75	3573	73,76	3576
73,26	547	73,34	558
72,37	630	72,46	637
71,42	682	71,62	693
69,50	771	69,76	782
67,57	850	67,83	861
64,63	968	64,72	972
59,71	0,01156	59,74	0,01157
54,77	1356	54,83	1359
49,81	1584	49,88	1588
44,84	1856	44,85	1856
39,86	2187	39,86	2186

3. De door mij opgestelde formules voor de kritische isotherme zijn zuiver empirisch. Ik werd er toe gebracht zulke formules op te stellen door de opmerking dat het mogelijk was een zoodanige waarde van b te vinden dat de kritische isotherme, geteekend in een diagram met p als ordinaat en $\frac{1}{v-b}$ als abscis, in het kritisch punt een centrum van symmetrie vertoonde. In de bijgaande figuur, de kritische isotherme van isopentaan in dat diagram voorstellende, springt deze symmetrie duidelijk in 't oog.

De kruisjes stellen de waarnemingen voor, de getrokken lijn mijne formule.

Men ziet dat mijne formules niet dan zeer gedwongen overeen te brengen zijn met de splitsing van den druk in een thermodynamischen en een cohaesiedruk, van welke splitsing VAN DER WAALS uitgaat. Indien mijne formules dus eene theoretische beteekenis hebben, schijnt deze op eenigszins anderen grondslag te moeten berusten dan de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS; het is mij echter niet gelukt zoodanigen grondslag af te leiden.

Sterrenkunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. WEEDER, getiteld: *„De 14-maandelijksche periode der aardpoolbeweging uit bepalingen van het azimuth der meridiaanteekens van de Leidsche Sterrenwacht in de jaren* 1882—1896.

1. Uit de verplaatsing der aardpolen over het aardoppervlak vloeit voor elke plaats eene veranderlijkheid van hare geografische breedte niet alleen, maar ook van hare meridiaanrichting voort; dientengevolge verandert er het azimuth van elke richting met een gelijk bedrag.

Indien in boogsecunden x en y voorstellen de afwijkingen der noordpool van hare gemiddelde plaats in de richtingen van den meridiaan van Greenwich (x) en van dien van 90° Westerlengte van Greenwich (y), zal de azimuthale afwijking Δ van een meridiaan ten opzichte van zijne gemiddelde richting, voor eene plaats van geografische lengte λ. (Westelijk v. Gr.) en breedte β, in tijdsecunden worden uitgedrukt door de formule:

$$+ (x \sin \lambda - y \cos \lambda) \frac{\sec \beta}{15} = \Delta$$

Door deze formule wordt ook het veranderlijk deel van elk azimuth voorgesteld, indien de azimuthen zóó gerekend worden, dat zij toenemen van het Noorden naar het Westen.

2. Eene doorloopende reeks waarden voor de coördinaten x en y, die begint met 1890.0, is door professor TH. ALBRECHT [1]) afgeleid uit de breedteveranderingen van onderscheidene plaatsen en deze toonen aan, dat de weg der aardpool meetkundig niet zeer eenvoudig is. Dr. S. C. CHANDLER herkende in 1891 eene 14-maandelijksche naast eene jaarlijksche periode in de poolbeweging, doch meende, dat twee enkelvoudig-periodieke termen van genoemde perioden nog onvoldoende zijn om de coördinaten dezer beweging uit te drukken. Daartegenover is Dr. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN bij eenvoudigere uitdrukkingen gebleven [2]). De uitkomsten, die met betrekking tot de poolbeweging uit waarnemingen na 1858 zijn afgeleid, kunnen volgens zijne berekeningen in redelijke overeenstemming worden gebracht met de onderstelling, dat elk der coördinaten x en y bestaat

---

[1]) TH. ALBRECHT, Berichte über den Stand der Erforschung der Breitenvariation, in December 1897, 98, und 99.

[2]) E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, Sur le mouvement du pôle terrestre, d'après les observations des années 1890—97, et les résultats des observations antérieures. *Archiv. Néerl. Série 2. T. II.*

uit 2 enkelvoudig-periodieke termen, een met periode van omstreeks 14 maanden, de ander met periode van juist een jaar. De termen van 14-maandelijksche periode blijken dan nog de componenten te kunnen zijn van eene, in cirkelvormige baan voortgaande, poolbeweging. De waarschijnlijkste elementen dezer cirkelbeweging zijn volgens Dr. E. BAKHUYZEN:

Periode 430.66 dagen
Amplitudo 0."159
Epoche van grootste breedte voor Greenwich } Jul. datum 2408568 of 1882 Mei 2

en de hieraan beantwoordende componenten:

$$x = + 0.''159 \cos. 2\pi \frac{t - 2408568}{430.66}$$

$$y = - 0.''159 \sin. 2\pi \frac{t - 2408568}{430.66}$$

gelden voor den Juliaanschen datum t.

Uit de termen van jaarlijksche periode volgt eene poolbeweging langs eene ellips met aslengten 0."121 en 0."057, in wier langste as, in den meridiaan van 19° O. L. van Greenwich, de pool zich bevindt op 28 September.

3. Het volgend onderzoek bedoelt eene toetsing van het 14-maandelijksche deel der poolbeweging aan de uitkomsten voor het azimuth van de meridiaanteekenrichtingen der Leidsche sterrenwacht. De noordteekenpijler is vernieuwd in 1880, de zuidteekenpijler in 1882; de azimuthbepalingen, aan dit onderzoek onderworpen, zijn aangevangen voor het noordteeken alleen in Juli 1882, voor het gemiddelde azimuth van beide teekenrichtingen in Januari 1884, in elk geval dus meer dan één jaar na den bouw, toen de belangrijkste zetting van het metselwerk was afgeloopen.

Het tijdvak der waarnemingen loopt door tot Juli 1896, omvat dus 14 jaar of 12 14-maandelijksche perioden, zoodat azimuthveranderingen van de laatste periode onafhankelijk van de jaarlijksche berekend konden worden. Het materiaal bestaat uit passages, uitsluitend van de poolster: α Ursae minoris, in beide culminaties en zonder gebruik van den kwikhorizon. De waarnemers zijn E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN en J. H. WILTERDINK.

De volgende samenstelling toont, voor beide waarnemers en culminaties afzonderlijk, het aantal van de waarnemingen en de verdeeling over de jaren en de maanden.

TABEL I.

Juli 1882	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
Juli 83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
Waarnemer: E. BAKHUYZEN.													
Bov. Culm.	30	28	26	23	22	13	18	13	16	25	21	12	6	3
Ond. Culm.	31	32	39	27	21	9	24	10	12	25	22	14	2	5
Waarnemer: WILTERDINK.													
Bov. Culm.	37	23	23	28	17	11	37	19	15	23	20	11	8	2
Ond. Culm.	32	30	35	29	26	18	25	17	17	19	15	9	8	6

TABEL II.

Maanden.	J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.	Totaal.
Waarnemer: E. BAKHUYZEN.													
Bov. Culm.	15	28	27	30	17	17	5	16	30	28	24	19	256
Ond. Culm.	3	20	37	50	28	43	25	25	17	11	11	3	273
Waarnemer: WILTERDINK.													
Bov. Culm.	16	36	32	42	33	10	9	13	22	27	20	14	274
Ond. Culm.	9	9	20	28	29	40	34	31	41	14	25	6	286

4. Ter beoordeeling van de waarde van dit materiaal voor het onderzoek der poolbeweging merk ik op, dat:

1°. de toevallige fout in het azimuth, afgeleid uit éène doorgangswaarneming, twee- à driemaal zoo groot is als de amplitudo der 14-maandelijksche meridiaanschommelingen;

2°. de teekenrichtingen in azimuthalen zin geenszins volstrekt

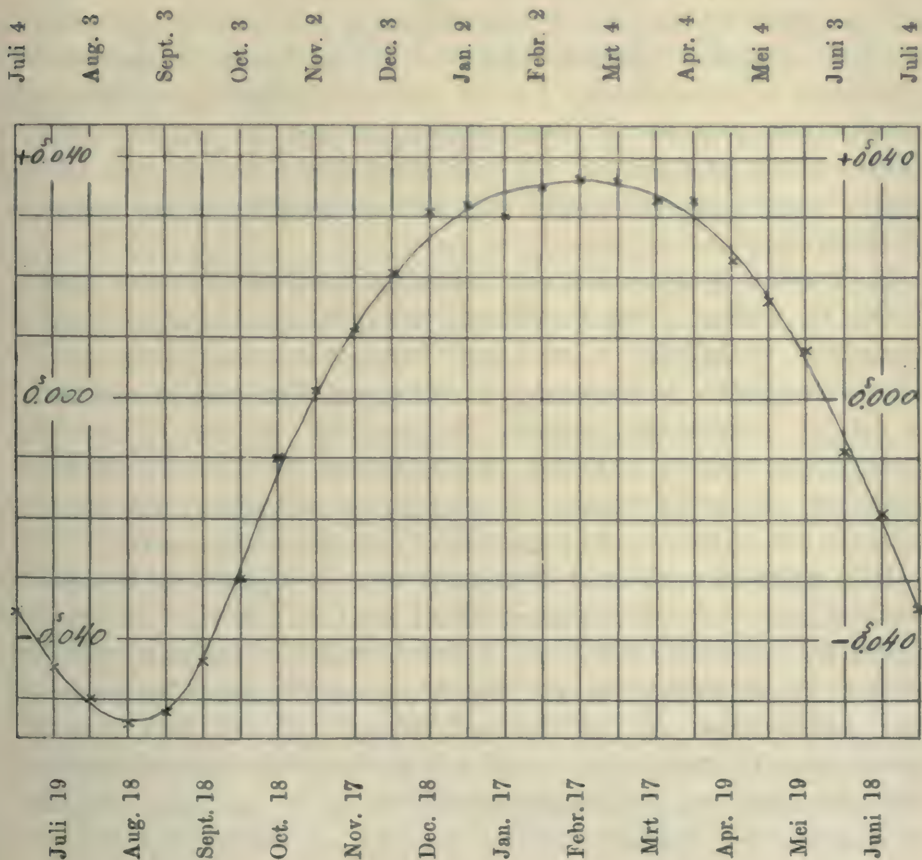
onveranderlijk zijn, hare wisselvallige veranderingen integendeel door het geheele tijdvak heen grooter zijn geweest dan de veranderingen der meridiaanrichting tengevolge van de poolverplaatsing.

3°. De talrijkheid der waarnemingen en hare verdeeling over een lang tijdperk ondanks deze twee bezwarende omstandigheden eene goede bepaling van systematisch terugkeerende invloeden op het azimuth mochten doen verwachten.

Evenwel is het waarnemingstijdvak voor eene zelfstandige bepaling van den duur der periode uit deze azimuthen nog te kort. Ik heb mij derhalve moeten beperken tot eene bepaling van de amplitude en de epoche.

Behalve aan wisselvallige veranderingen zijn de twee teekenrichtingen nog onderhevig aan systematische jaarlijks-periodieke azimuthschommelingen, hetgeen overtuigend is gebleken uit het verschil van azimuth dezer richtingen, hetwelk natuurlijk onafhankelijk is van de poolbeweging. De bijgaande graphische voorstelling dezer schommeling is afgeleid uit de teekeninstellingen van 1883 Aug. 10 — 1898 Aug. 10 (Fig. 1). Een deel van deze systematisch met het jaargetijde terug-

Fig. 1.



keerende verandering in het azimuth is te wijten aan zulk eene periodieke schommeling in de noordteekenrichting, een ander deel aan eene dergelijke schommeling in de zuidteekenrichting en waarschijnlijk is het gemiddeld azimuth van beide richtingen ook door zulke jaarlijksche beweging aangedaan. Onder het vorige nummer werd medegedeeld, dat de azimuthbepalingen van 1882 Juli tot einde 1883 alleen het noordteeken hebben gegolden; ten einde nu de azimuthen uit dit tijdvak met die der volgende jaren tot een zooveel mogelijk homogeen systeem te kunnen vereenigen, zijn de noordteeken-azimuthen van de jaren vóór 1884 verminderd met de helft van het verschil in het azimuth der beide richtingen uit fig. 1, na welke correctie de overgebleven invloed der jaarlijksche beweging op deze azimuthen gelijk is aan die op het gemiddeld azimuth van beide teekenrichtingen.

In de azimuthen is deze invloed vereenigd met dien van de schommeling der meridiaanrichting, die het gevolg is van het jaarlijks-periodiek gedeelte der poolverplaatsing; uit de azimuthen kunnen beide invloeden niet afzonderlijk berekend worden, en daardoor is het niet mogelijk deze azimuth-bepalingen te toetsen aan de elementen der jaarlijksche poolverplaatsing.

Ten opzichte van de 14-maandelijksche poolverplaatsing bestaat er geene aanleiding veranderingen van gelijke periode in de teekenrichtingen te verwachten; die der azimuthen zijn daarom door mij toegeschreven aan de meridiaanrichting, dus aan de poolverplaatsing alleen, en uit haar heb ik, bij eene aangenomen periode van $430^2/_3$ dagen, amplitudo en epoche van bovengenoemd deel der poolverplaatsing berekend.

5. Omtrent de herleiding der waarnemingen zal ik zooveel mededeelen als noodig is om de afleiding der getallen, die straks worden opgegeven te kennen en om hunne beteekenis ten opzichte van de 14-maandelijksche poolbeweging te begrijpen. Van elke waarneming is de tot middeldraad herleide doorgangstijd volgens de pendule gecorrigeerd voor de invloeden van de helling der kijkeras, de collimatiefout, de klokcorrectie, en gedeeltelijk ook voor die van het azimuth des kijkers en de persoonlijke fout der waarnemers.

Het kijker-azimuth voor deze berekening is afgeleid uit benaderde waarden voor het noordteeken-azimuth tot 1884, vervolgens voor het gemiddeld azimuth van beide teekens, welke benaderde waarden steunen op de uitkomsten van voorloopige berekeningen en zoodanig zijn aangenomen, dat zij zoo gelijkmatig mogelijk met den tijd verloopen. Evenwel zijn, vóór dat de benaderde teekenazimuthen zijn gebruikt, een paar wijzigingen gebracht in dit bijna-rechtlijnig verloop:

1°. is, om de reden die boven is medegedeeld, het noordteeken-azimuth vóór 1884 vermeerderd met de helft van het verschil in het azimuth van Noord- en Zuidteeken, genomen uit Fig. 1.

2°. zijn aan de azimuthen over het geheele tijdvak de periodieke correcties toegevoegd, die voortvloeien uit eene 14-maandelijksche poolbeweging volgens Dr. E. BAKHUYZEN, en die in tijdsecunden worden uitgedrukt door de formule:

$$\Delta = \frac{+\ 0.159\ sec\ \beta}{15}\ sin\left(2\pi\ \frac{t-2408568}{430.66}+\lambda\right)$$

in welke β en λ nu op Leiden betrekking hebben.

Het aanbrengen der, sub 2 genoemde, schommeling in de teeken-azimuthen der eerste benadering moet tengevolge hebben, dat de naderhand berekende correcties van azimuth van het grootste deel der 14-maandelijksche schommeling zijn bevrijd en de herleiding heeft inderdaad deze uitkomst opgeleverd. Met behulp van de azimuthverschillen tusschen den kijker en het noordteeken (vóór 1884) of het gemiddelde der beide teekens (sedert 1884), zooals deze zijn afgeleid uit den mikrometer — instellingen op de teekens, zijn de benaderde waarden voor het kijkerazimuth uit die voor het teekenazimuth gevonden.

De persoonlijke fout des waarnemers beteekent hier de Rechte Klimming van POLARIS volgens zijne waarnemingen verminderd met de Rechte Klimming, die aan deze ster volgens den „Fundamental-Katalog der astronomischen Gesellschaft" toekomt. De als benadering toegepaste waarden zijn aan de uitkomsten van vroegere Polariswaarnemingen ontleend, waarbij werd aangenomen dat de persoonlijke fout voor beide culminaties en onder alle omstandigheden dezelfde waarde heeft gehad.

6. Na de sub 5 aangeduide herleiding stelt elke doorgangstijd w behoudens eene toevallige fout van waarneming de schijnbare Rechte Klimming van POLARIS voor zooals deze voor het oogenblik der waarneming uit de middelbare plaats van den Fundamental-Katalog is afgeleid. De schijnbare R. K. b zijn ontleend aan het „Berliner Jahrbuch"; alleen in de jaren 1882—85 is de middelbare R. K. van het „Jahrbuch" anders dan die volgens den „Katalog" en dan zijn de schijnbare R. K. uit het Jahrbuch tot het latere systeem herleid. De verschillen $w-b$ van de waargenomene en berekende Rechte Klimmingen hebben vervolgens gediend, om de verbeteringen van de persoonlijke en instrumentale fouten en hoofdzakelijk die van de aangenomene teekenazimuthen te bepalen.

7. Bij de hiertoe vereischte analyse der getallen $w-b$ heb ik den volgenden weg gekozen. Vooreerst zijn deze $w-b$, voor elken waarnemer en voor elke culminatie afzonderlijk, binnen driemaandelijksche tijdvakken samengesteld en zijn hunne gemiddelde waarden voor deze tijdvakken berekend, met het doel het gedeelte der $w-b$ te bepalen dat, onafhankelijk van den invloed der toevallige en systematische fouten van het instrument, gemeenschappelijk bij beide culmunaties voorkomt. Ter bepaling van dit gedeelte zijn aanvankelijk de waarnemingen der beide waarnemers afzonderlijk behandeld. Voor zoover de twee culminatie-gemiddelden der $w-b$ gedurende de tijdvakken van drie maanden beide vertegenwoordigd waren, zijn hunne halve sommen genomen; daar het bleek, dat deze getallen periodieke veranderingen in perioden van een jaar vertoonden is het periodieke gedeelte eerst er uit afgeleid en daarna zijn hunne gemiddelden over elk jaar berekend. Het bleek toen, dat er tusschen de uitkomsten voor de beide waarnemers eene vrij goede overeenstemming bestond, zoowel in het verloop der jaargemiddelden als in de coëfficiënten van het periodieke gedeelte. Ik heb daarom de overeenkomstige uitkomsten van beide waarnemers tot één systeem vereenigd; de toen verkregen jaargemiddelden grafisch door punten voorgesteld en het waarschijnlijk verloop dezer waarden door eene uit de hand getrokken, tusschen deze punten doorloopende, kromme lijn aangegeven. De som van de ordinaten dezer kromme en van de uitwijkingen door de periodieke jaarlijksche verandering maken het aan beide culminaties gemeenschappelijke aandeel der getallen $w-b$ uit, waarmede deze getallen zijn verminderd. Ten slotte hebben de $w-b$ nog eene standvastige, doch voor elken waarnemer verschillende, correctie voor persoonlijke fout ondergaan, door welke bewerkt is, dat de gemiddelde waarde der gecorrigeerde $w-b$ voor elken waarnemer ongeveer nul is geworden.

8. De volgens 7 gecorrigeerde getallen $w-b$ zijn samengesteld uit de toevallige waarnemingsfouten en de invloeden van systematische verschillen tusschen de werkelijke en de gebruikte waarden voor ashelling, collimatiefout en azimuth. Men zou uit deze getallen de verlangde azimuthcorrecties nauwkeuriger kunnen bepalen, indien zij vrij waren of bevrijd konden worden van den invloed der 2 eerstgenoemde systematische fouten. Gegevens om te komen tot systematische verbeteringen voor de helling bevat het waarnemingsmateriaal niet; eenige reflexiewaarnemingen van Polaris uit 1882—84, die voor dat doel zijn gedaan, heb ik buiten dit onderzoek gelaten, omdat hun aantal te klein was voor de bepaling van deugdelijke helling-correcties. Eenigszins anders is het gesteld

met de gelegenheid, om uit het materiaal zelf de gebruikte collimatiefouten te verbeteren. Deze wordt ons aangeboden door de omleggingen van den meridiaancirkel in zijne tappen, welke de tijdruimte der waarnemingen verdeelen in 23 tijdvakken en wel wisselen 12 tijdvakken, gedurende welke de klemarm aan de oostzijde en 11 gedurende welke hij aan de westzijde was gelegen, met elkander af; het langste van deze tijdvakken bedroeg ruim 28 maanden, het kortste bijna 2 maanden.

De invoed van eene fout in het aangenomen bedrag van de collimatiefout op de azimuthcorrecties berekend uit de waarden van $w-b$, verandert van teeken door de omlegging van het instrument; hij kan zich dus openbaren bij eene vergelijking van de azimuthcorrecties uit waarnemingen van polaris, onmiddellijk vóór en na de omlegging, of wel, zoo die fout gedurende een langeren tijd standvastig is, bij eene vergelijking van de gemiddelde azimuthcorrecties afgeleid uit waarnemingen gedurende een grooter tijdvak vóór en na de omlegging.

Het bleek nu, dat de polariswaarnemingen in de onmiddellijke nabijheid der omleggingen weinig talrijk waren en dat daarenboven ééne enkele waarneming niet nauwkeurig genoeg is om eene kleine mogelijke fout te verraden. Daarentegen vertoonde de grafische voorstelling der gemiddelde azimuthcorrecties uit groote tijdvakken duidelijk den invloed van eene kleine onjuistheid in de aangenomen waarde der collimatiefout. De gemiddelden voor tijdvakken van klemarm west sloten zich over het algemeen aan elkander aan tot een geleidelijk verloop van het azimuth. Ditzelfde had ook plaats voor de gemiddelden van klemarm oost. Wilde men echter de gemiddelden uit alle tijdvakken in geregelde tijdsorde met elkander verbinden, dan was voor het grootste deel van den tijd de verkregen verbindingslijn met het denkbeeld van een geleidelijk verloop van het azimuth der teekens in strijd.

9. Dat werkelijk eene kleine verbetering van de waarde van de collimatiefout voor Polaris, die de verbindingslijn geleidelijk zou doen verloopen, niet onmogelijk is, moge uit het volgende blijken. Deze collimatiefout bestaat uit de som van twee deelen, de collimatiefout in het nadir, bepaald door de terugkaatsing van den midden draad op het horizontale kwikoppervlak, en de kleine verbetering voor de zijdelingsche buiging van den vorm $b\,(1 + \cos z)$. Het eerste deel, de collimatiefout in het nadir, is waarschijnlijk zeer nauwkeurig bekend (alleen in de periode 1884—1885 is die nauwkeurigheid wellicht iets minder groot daar het niveau minder goed was), doch de waarde van de buiging die gevonden is door van tijd tot tijd de

collimatiefout op de teekens met behulp van omleggingen te bepalen is minder te vertrouwen, vooral daar het bleek dat zij duidelijk verandert, bij het afnemen van den objectiefkop.

Ik achtte mij derhalve gerechtigd om op grond van de polariswaarnemingen en de aflezingen der meridiaanteekens kleine correcties aan de collimatiefout aan te brengen, waardoor het verloop van de azimuth-correctie geleidelijker werd en die op eene enkele uitzondering na standvastig waren in de tijdvakken, gedurende welke de objectiefkop niet was afgenomen.

Ten einde te kunnen beoordeelen in hoever de gezochte beweging van de pool in de 14-maandelijksche periode van deze verbetering afhankelijk is, heb ik deze beweging opgemaakt in de beide onderstellingen 1^0. dat de collimatiefout onveranderd wordt gelaten en 2^0. dat daarop de genoemde kleine verbetering is toegepast.

10. De volgens 7 verbeterde waarden van $w-b$ voor elken waarnemer afzonderlijk, 14 jaar omvattende, zijn nu naar den tijd der waarnemingen verdeeld in 12 groepen elk van 430 dagen (aangenomen duur der periode van de poolbeweging) en ieder van deze tijdvakken van 430 dagen is weer verdeeld in 43 tijdvakken van 10 dagen [1]). De waarden van $w-b$, voor elke culminatie afzonderlijk gedurende die 10 dagen verkregen, werden nu gemiddeld en aan elk gemiddelde, onafhankelijk van het aantal waarden, het gewicht 1 toegekend. Men verkreeg dus zoo een aantal getallen (ten hoogste 24), de waarden van $w-b$ in beide culminaties voorstellende, die bij eene zelfde phase der poolbeweging behooren; vervolgens werden al die waarden bij eene zelfde phase gemiddeld, en wel nadat de teekens van $w-b$ bij onderste culminatie waren omgekeerd, omdat in beide culminaties de invloed van eene verandering in het azimuth op $w-b$ tegengesteld is in teeken. Voor elken waarnemer is ten slotte de afwijking dier 43 getallen van hun gemiddelde opgemaakt, welke afwijkingen, nadat zij van verschillen in doorgangstijd tot verschillen in azimuth zijn herleid, den nog overgebleven invloed van eene periodieke verandering van de pool op het azimuth der teekens voorstellen.

Een groot deel van dien invloed is echter reeds verwijderd, doordat in het, in de herleiding aangenomen, azimuth zijn aangebracht de periodieke correcties, genoemd in nummer 5 sub 2^0., die berekend zijn volgens de formule door E. F. v. d. Sande Bakhuyzen voor de 14-maandelijksche poolbeweging afgeleid. Ten einde nu den geheelen invloed van deze periodieke beweging te doen kennen zijn die

[1]) De periode is in deze berekening feitelijk op 480$^2/_{30}$ dagen gebracht, door twee tijdvakken van 431 dagen te laten volgen door een van 430 dagen. In de 431-daagsche tijdvakken heeft één der onderafdeelingen 11 dagen in plaats van 10 gekregen.

verbetering van het azimuth weer aan deze 43 waarden voor elken waarnemer toegevoegd.

Van deze waarden U_B en U_W voor de twee waarnemers is nu onafhankelijk van het aantal waarnemingen eenvoudig het gemiddelde genomen en deze getallen zijn in Tabel III samengesteld.

TABEL III.

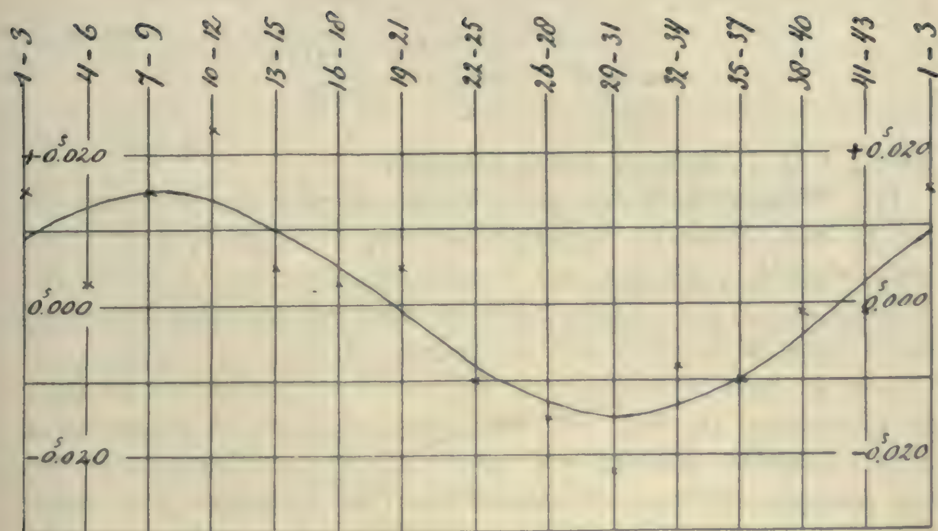
Plaatnummer.	Vóór de verbetering wegens de collimatiefout-correcties.		Na de verbetering wegens de collimatiefout-correcties.		
n	$^1/_2(U_B+U_W)$	$^1/_2(U_B-U_W)$	$^1/_2(U_B+U_W)$	$^1/_2(U_B-U_W)$	Wrn.—Ber.
1	+ 0.017	+ 0.013	+ 0.010	+ 12	+ 0.003
2	+ 26	+ 01	+ 19	— 05	+ 10
3	+ 17	+ 07	+ 17	+ 06	+ 07
4	+ 12	+ 01	+ 14	— 08	+ 02
5	00	+ 04	+ 03	+ 04	— 10
6	— 12	+ 10	— 07	+ 07	— 21
7	— 02	— 02	+ 06	00	— 08
8	+ 18	— 03	+ 22	— 03	+ 07
9	+ 13	— 04	+ 16	00	+ 01
10	+ 25	+ 11	+ 29	+ 06	+ 15
11	+ 29	— 03	+ 32	+ 01	+ 18
12	— 05	+ 08	+ 07	+ 06	— 06
13	+ 16	+ 04	+ 11	+ 10	— 01
14	+ 02	— 03	— 06	— 01	— 16
15	+ 19	— 07	+ 11	— 07	+ 02
16	— 18	+ 16	— 23	+ 15	— 30
17	+ 21	+ 06	+ 20	+ 07	+ 15
18	+ 24	+ 05	+ 11	+ 06	+ 08
19	+ 20	— 14	+ 08	— 09	+ 07
20	+ 14	— 05	+ 09	— 07	+ 10
21	— 04	+ 01	— 02	+ 01	+ 02
22	+ 01	— 01	+ 03	00	+ 09
23	— 25	— 24	— 15	— 19	— 07
24	— 08	+ 08	— 07	+ 14	+ 02

Phasenummer.	Vóór de verbetering wegens de collimatiefout-correcties.		Na de verbetering wegens de collimatiefout-correcties.		
n	$^1/_2(U_B + U_W)$	$^1/_2(U_B - U_W)$	$^1/_2(U_B + U_W)$	$^1/_2(U_B - U_W)$	Wrn.—Ber.
25	— 24	+ 07	— 20	+ 05	— 09
26	— 20	+ 03	— 20	+ 05	— 08
27	— 11	— 01	— 07	— 02	+ 06
28	— 19	+ 02	— 17	+ 01	— 03
29	— 24	+ 21	— 30	+ 19	— 15
30	— 21	— 07	— 22	— 06	— 07
31	— 11	— 04	— 14	— 09	+ 01
32	— 20	— 12	— 20	— 12	— 06
33	— 05	— 08	+ 03	— 09	+ 16
34	— 10	+ 05	— 07	+ 07	+ 05
35	— 08	— 21	— 10	— 19	+ 01
36	— 16	— 21	— 07	— 15	+ 03
37	— 25	+ 07	— 14	+ 03	— 06
38	— 21	+ 05	— 18	+ 05	— 12
39	+ 10	— 06	+ 10	— 03	+ 14
40	+ 13	— 03	+ 04	— 03	+ 06
41	+ 10	— 05	+ 11	— 03	+ 10
42	— 03	+ 04	— 10	+ 02	— 13
43	00	+ 04	— 05	— 01	— 10

De 1ste kolom bevat het rangcijfer van elk tijdvak van 10 dagen, de 2e en 4e kolom bevatten de halve som van U_B en U_W in de twee onderstellingen dat de in 8 en 9 besproken verbetering van de collimatiefout niet of al is aangebracht. De nauwkeurigheid dezer getallen kan worden beoordeeld door de waarden van $^1/_2\,(U_B - U_W)$ die zoo de waarnemingen juist waren, gelijk nul moesten zijn.

Ten einde eene voorstelling te geven van het verloop dezer azimuth-correcties heb ik telkens uit drie op elkander volgende waarden van $^1/_2\,(U_B + U_W)$ de middentallen gevormd en deze graphisch in Fig. 2 voorgesteld.

Fig. 2.



Zoo men de getallen $^1/_2$ $(U_B + U_W)$ uit de 4e kolom door een gewone sinusformule tracht voor te stellen en, in de onderstelling dat die formule voor het midden van de geheele waarnemingsperiode geldt, de tijd t in dagen van 19 Mei 1888 aftelt, verkrijgt men voor den invloed der poolbeweging op het azimuth van de meridiaanteekens te Leiden de volgende formule:

$$U = 0^s.0148 \ Sin \left(\frac{360}{430,66} t + 19°.0\right)$$

Kolom 6 van tabel III bevat de verschillen van de uitkomsten volgens deze formule en de waargenomen grootheden in kolom 4. Volgens deze formule is de invloed der poolbeweging op het azimuth nul op 26 April 1888; op dat oogenblik is de poolshoogte van Leiden tengevolge van die periodieke verandering een maximum. De amplitude a der cirkelvormige beweging van de pool, wordt dan uit de amplitude der azimuthverandering $0^s.0148$ gevonden door de formule:

$$A = 15 \times 0.0148 \ Cos \ \varphi = 0.'136$$

waarin φ de breedte van Leiden voorstelt.

Zoo men uit de formule voor de poolshoogteverandering voor Leiden die voor de poolshoogte-verandering voor Greenwich wil afleiden, heeft men slechts als datum het oogenblik van de maximum-poolshoogte 5 dagen vroeger dus 21 April 1888 te nemen, zoodat de coördinaten der poolbeweging voor Greenwich ten slotte zijn:

$$x = + 0''.136 \cos 2\pi \frac{t - 2410749}{430.66}$$

$$y = - 0''.136 \sin 2\pi \frac{t - 2410749}{430.66}$$

waarin t de Juliaansche datum beteekent.

11. Wanneer men deze gevonden epoche voor een maximum der breedte van Greenwich vergelijkt met die, welke Dr. E. BAKHUYZEN heeft afgeleid, vindt men een verschil van 2181 en, na aftrek van 5 perioden of 2153 dagen blijkt, de door mij gevonden epoche 28 dagen later in te vallen dan die volgens E. B.

Door A. SOKOLOFF zijn in de Astronomische Nachrichten N⁰. 3207 de uitkomsten gegeven van een onderzoek naar de poolbeweging in 430-daagsche perioden met behulp van de meridiaanteekens van het passage-instrument der sterrenwacht te Pulkowa. Ter vergelijking van zijne uitkomsten met de door mij gevondene, vermeld ik hier die welke SOKOLOFF afgeleid heeft uit de waarnemingen van 1880—1887, door WAGNER, WITTRAM en HARZER verricht.

a. Uit 476 doorgangen van α Ursaeminoris
Amplitudo = 0''.172
Epoche voor Greenwich = 2410743
d. i. 22 dagen later dan volgens E. B.

b. Uit 288 doorgangen van δ Ursaeminoris:
Amplitudo = 0''.195
Epoche voor Greenwich = 2410773
d. i. 50 dagen later dan volgens E. B.

c. Uit 226 doorgangen van 51 H. Cephei:
Amplitudo = 0''.156
Epoche voor Greenwich = 2410759
d. i. 38 dagen later dan volgens E. B.

In de berekeningen van SOKOLOFF is als duur van de periode aangenomen 329.7 dagen. Het maximum der breedte van Greenwich dat hierboven is opgegeven, is door mij met gebruik van een periodeduur van 430,66 dagen van 1884 tot 1888 herleid.

Dierkunde. — De Heer HOFFMANN biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan, getiteld: „*Zur Entwicklungsgeschichte des Sympathicus*".

De Heer MULDER biedt voor de boekerij aan de dissertatie van den Heer A. W. K. DE JONG, getiteld: „Inwerking van Brandigdruivenzuur op Brandigdruivenzuurammonium".

De Heer FORSTER, die als correspondeerend Lid der Afdeeling tegenwoordig is, en door den Voorzitter wordt verwelkomd, biedt voor de Boekerij aan een Separatabdruk aus dem Archiv für Hygiene, getiteld: „Zur Hygiene des Wassers", von E. LEVY und HAYO BRUNS.

De aanstaande vergadering zal plaats hebben op den 21[sten] April, daar de laatste Zaterdag der maand bestemd is voor de Vereenigde Vergadering der beide Afdeelingen.

De vergadering wordt gesloten.

(11 April 1900.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 21 April 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer LORENTZ heeft bericht gezonden, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

De Voorzitter deelt mede, dat door de Letterkundige Afdeeling de Heer KERN benoemd is om de Akademie te vertegenwoordigen op de dit jaar te Parijs te houden vergadering van de Internationale Association der Akademien.

Wiskunde. — De Heer KLUYVER doet eene mededeeling: „*Benaderingsformules betreffende de priemgetallen beneden eene gegeven grens*".

RIEMANN's handelwijze ter bepaling van het gezamenlijk aantal priemgetallen p kleiner dan een gegeven getal c is evenzeer toepasselijk, wanneer er verlangd wordt om andere rekenkundige uitdrukkingen van deze priemgetallen — b. v. de som $\sum\limits_{p<c} p^{-s}$ hunner omgekeerde s^{de} machten of het kleinste gemeene veelvoud $M(c)$ van alle geheelen kleiner dan c — te berekenen. De verschillende uitkomsten aldus afgeleid bevatten steeds eene groep van termen, die afhangen van de complexe nulpunten μ van de RIEMANN'sche ζ-functie. De gewichtigste van deze termen is dan altijd eene en dezelfde discontinue functie van c, de overige zijn continu en van minder belang. Aan eene rechtstreeksche berekening van den discontinuen term valt niet te denken; indien wij echter het aantal der priemgetallen beneden c van te voren als gegeven beschouwen, kunnen wij den discontinuen term elimineeren en zijn wij in staat, zooals in het volgende zal blijken, om vrij nauwkeurige benaderingen te vinden voor andere min of meer symmetrische functies dezer priemgetallen.

Ten einde tot de formules te geraken, die wij op het oog hebben, moet men RIEMANN's redeneering toepassen op de discontinue integraal

$$G_s(c) = \frac{1}{2\pi i}\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{c^z}{z} \log \zeta(z+s)\, dz\,,$$

waar de integratieweg is eene rechte lijn, evenwijdig aan de as der imaginairen rechts van deze getrokken.

Volgens EULER's vergelijking hebben wij, in de onderstelling $z+s>1$,

$$\log \zeta(z+s) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n} \sum p^{-nz-ns}$$

en door deze waarde in de integraal in te voeren, vinden wij

$$G_s(c) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{p^n<c} p^{-ns}\,.$$

Aan den anderen kant kunnen wij $\zeta(z+s)$ door een oneindig

product voorstellen, dat is, wij kunnen schrijven

$$log\, \zeta(z+s) = -\, log\, 2 - log\,(z+s-1) + \frac{z+s}{2}(C + log\, \pi) +$$

$$+ \sum_{\mu} log\left(1 - \frac{z+s}{\mu}\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ log\left(1 + \frac{z+s}{2n}\right) - \frac{z+s}{2n} \right\},$$

of ook door aftrekking aan beide zijden van $log\, \zeta(s)$

$$log\, \zeta(z+s) = log\, \zeta(s) - log\left(1 - \frac{z}{1-s}\right) + \frac{z}{2}(C + log\, \pi) +$$

$$+ \sum_{\mu} log\left(1 - \frac{z}{\mu - s}\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ log\left(1 + \frac{z}{2n+s}\right) - \frac{z}{2n} \right\},$$

waar in de reeks

$$\sum_{\mu} log\left(1 - \frac{z}{\mu - s}\right)$$

de termen gerangschikt moeten worden volgens de opklimmende moduli van de μ's.

Past men deze ontwikkeling in de integraal $G_s(c)$ toe en volgt men geheel en al de redeneering, die Riemann aanwendde voor de integraal $G_0(c)$, dan zal er komen

$$G_s(c) = log\, |\zeta(s)| + Li\,(c^{-s+1}) + \int_c^{\infty} \frac{dt}{t^{1+s}(t^2-1)\, log\, t} - \sum_{\mu} Li\,(c^{\mu - s}).$$

Het is wenschelijk eene eenigszins andere gedaante te geven aan de hier voorkomende reeks van integraal-logarithmen. Laten wij aannemen, dat de nulpunten μ zijn van den vorm $\frac{1}{2} \pm i\beta$, dan hebben wij door toegevoegde complexen te zamen te nemen

$$\sum_{\mu} Li\,(c^{\mu - s}) = \sum_{\mu} \left[Li\,(c^{\frac{1}{2}-s+i\beta}) + Li\,(c^{\frac{1}{2}-s-i\beta}) \right] =$$

$$= \sum_{\beta} \left[\int_{-\infty+i\beta}^{\frac{1}{2}-s+i\beta} \frac{c^x}{x}\, dx + \int_{-\infty-i\beta}^{\frac{1}{2}-s-i\beta} \frac{c^x}{x}\, dx \right] =$$

$$= 2 \sum_\beta \left[\cos(\beta \log c) \int_{-\infty}^{\frac{1}{2}-s} \frac{c^x\, x\, dx}{x^2+\beta^2} + \beta \sin(\beta \log c) \int_{-\infty}^{\frac{1}{2}-s} \frac{c^x\, dx}{x^2+\beta^2}\right] =$$

$$= 2 \sum_\beta \left[\frac{\sin(\beta \log c)}{\beta} \int_{-\infty}^{\frac{1}{2}-s} c^x\, dx + \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} \int_{-\infty}^{\frac{1}{2}-s} c^x\, x\, dx - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^{\frac{1}{2}-s} \frac{c^x\, x^2\, dx}{\sqrt{x^2+\beta^2}} \cdot \sin\left(\beta \log c + \sin^{-1} \frac{x}{\sqrt{x^2+\beta^2}}\right)\right] =$$

$$= \frac{2\, c^{\frac{1}{2}-s}}{\log c}\left[\sum_\beta \frac{\sin(\beta \log c)}{\beta} + \left(\tfrac{1}{2} - s - \frac{1}{\log c}\right) \sum_\beta \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} + \varrho \sum_\beta \frac{1}{\beta^3}\right],$$

in welke uitdrukking ϱ een getal voorstelt, waarvan de modulus kleiner is dan

$$\left| \; (\tfrac{1}{2} - s)^2 - \frac{2}{\log c} (\tfrac{1}{2} - s) + \frac{2}{(\log c)^2} \; \right| .$$

Op eene dergelijke wijze handelende met de integraal

$$\int_c^\infty \frac{dt}{t^{1+s}\,(t^2-1) \log t},$$

blijkt het, dat wij deze mogen vervangen door

$$\frac{\theta}{(2+s)\,(c^2-1)^{1+\frac{1}{2}s} \log c},$$

waar θ positief en kleiner dan één is.

Derhalve kan de voorafgaande vergelijking voor $G_s(c)$ geschreven worden

$$G_s(c) = \log \mid \zeta(s) \mid + Li(c^{-s+1}) + \frac{\theta}{(2+s)\,(c^2-1)^{1+\frac{1}{2}s} \log c} -$$

$$- \frac{2\, c^{\frac{1}{2}-s}}{\log c}\left[\sum_\beta \frac{\sin(\beta \log c)}{\beta} + \left(\frac{1}{2} - s - \frac{1}{\log c}\right) \sum_\beta \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} + \varrho \sum_\beta \frac{1}{\beta^3}\right]$$

en in het bijzonder hebben wij voor $s = 0$

$$G_0(c) = -\log 2 + Li(c) + \frac{\theta'}{2(c^2-1)\log c} -$$

$$-\frac{2c^{\frac{1}{2}}}{\log c}\left[\sum_\beta \frac{\sin(\beta \log c)}{\beta} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\log c}\right)\sum_\beta \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} + \varrho' \sum_\beta \frac{1}{\beta^3}\right]$$

In deze vergelijkingen hebben wij door goniometrische reeksen uitgedrukt de termen, wier aanwezigheid het bijna onmogelijk maakt om tot eene rechtstreeksche en volledige bepaling, hetzij van $G_s(c)$, of van $G_0(c)$ te geraken. Alles wat men van deze reeksen weet is, dat

$$\sum_\beta \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} \quad \text{en} \quad \sum_\beta \frac{1}{\beta^3}$$

onvoorwaardelijk convergeeren, en dat hare waarden ten slotte gering zijn, omdat men heeft

$$\sum_\beta \frac{1}{\beta^2} = 0.023105, \quad \sum_\beta \frac{1}{\beta^3} < 0.002.$$

Verder dat

$$\sum_\beta \frac{\sin(\beta \log c)}{\beta}$$

eene discontinue functie van c is, die plotseling in waarde verandert iederen keer, dat haar argument gelijk wordt aan eene eerste-, tweede-, derde-... macht van eenig priemgetal.

Dit brengt op het denkbeeld om tusschen beide vergelijkingen de discontinue functie te elimineeren en alleen te behouden de betrekking

$$\left[G_s(c) - \log|\zeta(s)| - Li(c^{-s+1})\right] - c^{-s}\left[G_0(c) + \log 2 - Li(c)\right] =$$

$$= \frac{2sc^{\frac{1}{2}-s}}{\log c}\left[\sum_\beta \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} + A\sum_\beta \frac{1}{\beta^3}\right] + \frac{B}{c^{2+s}\log c}.$$

Welke nu hier de waarden van de coëfficiënten A en B mogen zijn, uit het voorafgaande mogen wij opmaken, dat zij zijn eindig en vrij klein, zoodat voor $s > \frac{1}{2}$ en tamelijk groote waarden van c het rechter lid snel tot nul afneemt. Door het rechter lid als oneindig klein te beschouwen, komen wij tot het besluit, dat de betrekking

$$\left[G_s(c) - \log \mid \zeta(s) \mid - Li(c^{-s+1})\right] = c^{-s}\left[G_0(c) + \log 2 - Li(c)\right]$$

bij benadering de waarde van $G_s(c)$ zal doen kennen, zoodra $G_0(c)$ gegeven is, dat is, zoodra wij weten hoeveel priemgetallen en machten van priemgetallen gevonden worden onder de geheelen kleiner dan c.

Bovenstaande vergelijking neemt noodzakelijker wijze eene eenigszins andere gedaante aan, wanneer s tot de eenheid nadert. In dat geval moeten wij aanwenden de ontwikkelingen

$$\log \mid \zeta(s) \mid = -\log(s-1) + (s-1)P_1(s-1),$$

$$Li(c^{-s+1}) = C + \log\log c^{s-1} + (s-1)P_2(s-1),$$

waaruit volgt, dat in de grens

$$\lim_{s=1}\left[\log \mid \zeta(s) \mid + Li(c^{-s+1})\right] = C + \log\log c.$$

Derhalve zal de waarde van $G_1(c)$ bij benadering gevonden worden uit

$$\left[G_1(c) - C - \log\log c\right] = c^{-1}\left[G_0(c) + \log 2 - Li(c)\right].$$

Overigens is het duidelijk, dat tusschen twee integralen $G_s(c)$ en $G_t(c)$ eene dergelijke betrekking bestaat als tusschen $G_s(c)$ en $G_0(c)$ en dat men voor $s > t$ en $s > \frac{1}{2}$ heeft

$$\left[G_s(c) - \log \mid \zeta(s) \mid - Li(c^{-s+1})\right] =$$

$$= c^{-s+t}\left[G_t(c) - \log \mid \zeta(t) \mid - Li(c^{-t+1})\right].$$

Ten laatste kunnen wij opmerken, dat het volkomen geoorloofd is om de vergelijking, die $G_s(c)$ en $G_0(c)$ verbindt, ten opzichte van s te differentieeren.

Bedenkende, dat

$$-\left[\frac{d}{ds}G_s(c)\right]_{s=0}$$

gelijk is aan de logarithme van het kleinste gemeene veelvoud

$M(c)$ van alle getallen kleiner dan c, dat $\zeta'(0):\zeta(0) = \log 2\pi$, vindt men, wanneer $s = 0$ gesteld wordt na de differentiatie,

$$\left[\log M(c) + \log 2\pi - c\right] - \log c\left[G_0(c) + \log 2 - Li(c)\right] =$$

$$= -\frac{2c^{\frac{1}{2}}}{\log c}\left[\sum_\beta \frac{\cos(\beta \log c)}{\beta^2} + A\sum_\beta \frac{1}{\beta^3}\right] + \frac{B'}{c^3 \log c}.$$

Ofschoon nu hier het tweede lid tegelijk met c toeneemt, is het toch ten opzichte van c en van $\log M(c)$ betrekkelijk klein, daarom mag verwacht worden, dat de betrekking

$$\left[\log M(c) + \log 2\pi - c\right] = \log c\left[G_0(c) + \log 2 - Li(c)\right]$$

bij benadering de waarde van $\log M(c)$ zal doen kennen.

De navolgende voorbeelden toonen overvloedig aan, dat reeds voor eene c van matige grootte de benadering zeer nauwkeurig is.

I. $c = e^2 = 7.389$, $G_2(c) = 0.45277$, $G_3(c) = 0.18077$.

$$[G_3(c) - \log \zeta(3) - Li(e^{-4})] = 0.00052,$$
$$e^{-2}[G_2(c) - \log \zeta(2) - Li(e^{-2})] = 000054.$$

II. $c = e^3 = 20.086$, $G_1(c) = 1.69330$, $G_2(c) = 0.48456$.

$$[G_2(c) - \log \zeta(2) - Li(e^{-3})] = 0.00089,$$
$$e^{-3}[G_1(c) - C - \log 3] = 0.00088.$$

III. $c = e^5 = 148.413$, $G_0(c) = 38.50953$, $G_1(c) = 2,18005$, $\log M(c) = 141.66097$.

$$[G_1(c) - C - \log 5] = -0.00661,$$
$$e^{-5}[G_0(c) + \log 2 - Li(e^5)] = -0.00662.$$

$$[\log M(c) + \log 2\pi - e^5] = -4.914,$$
$$\log e^5[G_0(c) + \log 2 - Li(e^5)] = -4.913.$$

IV. $c = e^7 = 1096.633$, $G_0(c) = 191.79563$, $G_1(c) = 2.52401$.

$$[G_1(c) - C - \log 7] = 0.00088,$$
$$e^{-7}[G_0(c) + \log 2 - Li(e^7)] = 0.00090.$$

In het geval dat $s > 1$ is, is het duidelijk, dat voor groote waarden van c de uitdrukking

$$[G_s(c) - \log \zeta(s) - Li\,(c^{-s+1})]$$

zelve reeds als tot nul naderend kan worden beschouwd, en dat wij door haar gelijk aan nul te stellen, zeker zijn, om geheel onafhankelijk van de waarde van $G_0(c)$, eene uitkomst voor $G_s(c)$ te vinden, waarin alleen nog maar eene zeer kleine fout kan voorkomen.

Had men echter $s = 1$ of zelfs $\frac{1}{2} < s < 1$, dan zou deze uitkomst onbetrouwbaar worden, zoodat voor $s \leqq 1$ bekendheid met de waarde van $G_0(c)$ onvermijdelijk blijft. Dat staat in verband met het feit, dat in het laatste geval $G_s(c)$ divergeert, als c oneindig groot wordt.

Inderdaad hebben wij voor $s = 1$

$$G_1(c) = \sum_{p<c} p^{-1} + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{p^n<c} p^{-n},$$

en het is de eerste term $\sum_{p<c} p^{-1}$, die onbegrensd aangroeit voor $c = \infty$ [1]).

Wij zullen het gedrag van $\sum_{p<c} p^{-1}$ nader onderzoeken. Daar s nog altijd grooter is dan $\frac{1}{2}$, kunnen wij schrijven

$$\lim_{c=\infty} [G_1(c) - C - \log\log c] = 0,$$

of

$$\lim_{c=\infty} \left[\sum_{p<c} p^{-1} - \log\log c\right] = C - \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{1}{n} \sum p^{-n}.$$

De getallenwaarde van het rechterlid wordt als volgt gevonden. Wij onderstellen $s > 1$ en beschouwen opnieuw de betrekking

$$\log \zeta(s) = \sum_{1}^{\infty} \frac{1}{n} \sum p^{-ns}.$$

Door omkeering volgt er uit

$$\sum p^{-s} = \sum_{h=1}^{h=\infty} \frac{(-1)^{\mu h}}{h} \log \zeta(hs) \;{}^{2}),$$

[1]) Dit werd reeds opgemerkt door Euler (Introductio in Analysin infinitorum, I, § 279).

[2]) Gemakkelijk blijkt uit deze formule: 1°. dat Σp^{-s} is eene analytische functie $f(s)$ van s, waarvan men zeker is, dat zij bestaat in het rechter halfvlak; 2°. dat de strook tusschen de evenwijdige lijnen $s = \frac{1}{2} + i_y$ en $s = 0 + i_y$ bezet is met eene oneindige hoeveelheid van logarithmische discontinuiteiten; 3°. dat deze discontinuiteiten zich dichter en dichter opeenhoopen, als men de as der imaginairen nadert, en wel zoodanig, dat zij de voortzetting van $f(s)$ in het linker halfvlak daardoor afdoende beletten.

waarin h aanwijst de achtereenvolgende termen van de oneindige reeks

$$1, \ 2, \ 3, \ 5, \ 6, \ 7, \ldots\ldots ,$$

die men verkrijgt door in opklimmende volgorde de geheele getallen zonder veelvoudige factoren neer te schrijven, en waarin μ_h beteekent het aantal priemfactoren van h (dit getal h zelf, als het een priemgetal is, medegerekend).

Op deze wijze hebben wij door s tot één te laten naderen tegelijker tijd

$$\lim_{s=1} \left[\Sigma\, p^{-s} - \log \zeta(s)\right] = -\sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{1}{n}\, p^{-n} ,$$

$$\lim_{s=1} \left[\Sigma\, p^{-s} - \log \zeta(s)\right] = \sum_{h=2}^{h=\infty} \frac{(-1)^{\mu_h}}{h} \log \zeta(h) = -\,0.31572 ,$$

en vinden dan dadelijk

$$\sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{1}{n}\, \Sigma\, p^{-n} = 0.31572 ,$$

zoodat ten slotte

$$\lim_{c=\infty} \left[\sum_{p<c} p^{-1} - \log\log c\right] = C - 0.31572 = 0.26150 .$$

Wij vermeldden deze uitkomst om haar te vergelijken met eene dergelijke, maar geheel empirische formule, medegedeeld door Legendre [1]). Volgens Legendre zal men hebben

$$\sum_{p<c} p^{-1} = \log(\log c - 0.08366) - 0.22150 ,$$

maar daar Legendre 2 niet tot de priemgetallen rekent, zooals wij deden, moet 0,5 bij zijne uitkomst gevoegd worden en moet men lezen

$$\sum_{p<c} p^{-1} = \log(\log c - 0.08366) + 0.27850 ,$$

of in de grens voor $c = \infty$

$$\lim_{c=\infty} \left[\sum_{p<c} p^{-1} - \log\log c\right] = 0.27850 .$$

---

[1]) Essai sur la théorie des nombres, 1808, p. 394. D'une loi remarquable observée dans l'énumération des nombres premiers.

Zoo blijkt het, dat de afwijking in de formule van LEGENDRE voor $c = \infty$ klimt tot een bedrag van 0.017. Voor groote maar eindige waarden van c zal deze afwijking iets verminderen.

In het voorafgaande hebben wij bijna uitsluitend de integralen $G_s(c)$ beschouwd; wij willen nu doen zien, dat men op overeenkomstige wijze kan handelen met de sommen $\sum\limits_{p<c} p^{-s}$, hoewel daardoor de formules in eenvoudigheid verliezen.

Uit

$$\Sigma\, p^{-(z+s)} = \sum_{h=1}^{h=\infty} \frac{(-1)^{\mu_h}}{h} \log \zeta\,(hz + hs)$$

leiden wij af

$$\sum_{p<c} p^{-s} = \sum_{h=1}^{h=\infty} \frac{(-1)^{\mu_h}}{h} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{c^z}{z} \log\zeta(hz+hs)dz = \sum_{h=1}^{h=\infty} \frac{(-1)^{\mu_h}}{h} G_{hs}(c^{\frac{1}{h}}).$$

Maar daar

$$G_t(b) = 0\,,$$

als de grens b kleiner is dan 2, zal de bovenstaande oneindige reeks in werkelijkheid slechts een eindig aantal termen bevatten, en de sommatie-letter h zal doorloopend voldoen aan de ongelijkheid

$$h < \frac{\log c}{\log 2}\,.$$

Onderstel, dat h achtereenvolgens gelijk wordt aan

$$1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots h',\ h'',\ \ldots\ldots h''',$$

waarin h' en h'' beteekenen eenig tweetal opvolgende waarden van h, en beschouw de uitdrukking

$$H_s(c) = \sum_{p<c} p^{-s} - \sum_{h=1}^{h=h'} \frac{(-1)^{\mu h}}{h} \left[\log|\zeta(s)| + Li(c^{-s+\frac{1}{h}})\right] -$$

$$- \sum_{h=h''}^{h=h'''} \frac{(-1)^{\mu h}}{h} G_{hs}(c^{\frac{1}{h}})\,.$$

Blijkbaar kunnen wij ook schrijven

$$H_s(c) = \sum_{h=1}^{h=h'} \frac{(-1)^{\mu h}}{h} \left[G_{hs}(c^{\frac{1}{h}}) - \log|\zeta(s)| - Li(c^{-s+\frac{1}{h}})\right],$$

en uit hetgeen in den beginne bewezen werd, besluiten wij, dat $H_s(c)$ bij benadering voldoet aan de vergelijking

$$H_s(c) = c^{-s} H_0(c)\,.$$

Het is door middel van deze betrekking, dat wij in staat zijn $\sum\limits_{p<c} p^{-s}$ te vinden, zoodra $\sum\limits_{p<c} p^0$ gegeven is. De keus van h' en van h'' is geheel willekeurig. Desverkiezende kan men $h' = h'''$ nemen; in het algemeen zal het raadzaam zijn om h'' te bepalen door de voorwaarde, dat $c^{\frac{1}{h''}}$ juist een weinig kleiner is dan 5 ten einde te vermijden, dat men voor $G_{hs}(c^{\frac{1}{h}})$ eene benaderingsformule toepast in gevallen, waarin $c^{\frac{1}{h}}$ een al te klein getal wordt.

Uit de onderstaande voorbeelden zal men zien, dat men op de formule kan afgaan, wanneer geen al te scherpe benadering wordt verlangd.

$$\text{I.}\quad c = e^5 = 148.413,\quad \sum_{p<c} p^0 = 34,\quad \sum_{p<c} p^{-1} = 1.87980.$$

$$h' = 3,\qquad h'' = 5,\qquad h''' = 7.$$

$$H_0(c) = 34 - [-\log 2 + Li(e^5)] + \frac{1}{2}[-\log 2 + Li(e^{\frac{5}{2}})] +$$

$$+\frac{1}{3}[-\log 2 + Li(e^{\frac{5}{3}})] + \frac{1}{5}[1] + \frac{1}{6}[1] + \frac{1}{7}[1] = -1.08524.$$

$$H_1(c) = \sum_{p<c} p^{-1} - \left[C + \log 5\right] + \frac{1}{2}\left[\log\zeta(2) + Li(e^{-\frac{5}{2}})\right] +$$

$$+\frac{1}{3}\left[\log\zeta(3) + Li(e^{-\frac{10}{3}})\right] + \frac{1}{5}\left[\frac{1}{2^5}\right] - \frac{1}{6}\left[\frac{1}{2^6}\right] + \frac{1}{7}\left[\frac{1}{2^7}\right] = \sum_{p<c} p^{-1} - 1.88701.$$

De vergelijking

$$H_1(c) = e^{-5} H_0(c)$$

geeft

$$\sum_{p<c} p^{-1} = 1.87970,\qquad \Delta = 0.00010.$$

$$\text{II.}\quad c = e^7 = 1096.633,\quad \sum_{p<c} p^0 = 183,\quad \sum_{p<c} p^{-1} = 2.21239.$$

$$h' = 3,\quad h'' = 5,\quad h''' = 10.$$

$$H_0(c) = 183 - \left[- \log 2 + Li\,(e^7)\right] + \frac{1}{2}\left[- \log 2 + Li\,(e^{\frac{7}{2}})\right] +$$

$$+ \frac{1}{3}\left[-\log 2 + Li(e^{\frac{7}{3}})\right] + \frac{1}{5}\left[2 + \frac{1}{2}\right] - \frac{1}{6}\left[2\right] + \frac{1}{7}\left[1\right] - \frac{1}{10}\left[1\right] = 0.88308\,.$$

$$H_1(c) = \sum_{p<c} p^{-1} - \left[C + \log 7\right] + \frac{1}{2}\left[\log \zeta\,(2) + Li\left(e^{-\frac{7}{2}}\right)\right] +$$

$$+ \frac{1}{3}\left[\log \zeta\,(3) + Li\left(e^{-\frac{14}{3}}\right)\right] + \frac{1}{5}\left[\frac{1}{2^5} + \frac{1}{3^5} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2^{10}}\right] - \frac{1}{6}\left[\frac{1}{2^6} + \frac{1}{3^6}\right] +$$

$$+ \frac{1}{7}\left[\frac{1}{2^7}\right] - \frac{1}{10}\left[\frac{1}{2^{10}}\right] = \sum_{p<c} p^{-1} - 2.21162.$$

De vergelijking

$$H_1(c) = e^{-7} H_0(c)$$

geeft

$$\sum_{p<c} p^{-1} = 2.21243, \quad \Delta = 0.00004.$$

III. $c = e^4 = 54.598, \quad \sum_{p<c} p^0 = 16, \quad \sum_{p<c} p^{-3} = 0.17472.$

$$h' = 2, \quad h'' = 3, \quad h''' = 5.$$

$$H_0(c) = 16 - \left[- \log 2 + Li\,(e^4)\right] + \frac{1}{2}\left[- \log 2 + Li\,(e^2)\right] +$$

$$+ \frac{1}{3}\left[2\right] + \frac{1}{5}\left[1\right] = 0.05949.$$

$$H_3(c) = \sum_{p<c} p^{-3} - \left[\log \zeta\,(3) + Li\,(e^{-8})\right] + \frac{1}{2}\left[\log \zeta\,(6) + Li\,(e^{-10})\right] +$$

$$+ \frac{1}{3}\left[\frac{1}{2^9} + \frac{1}{3^9}\right] + \frac{1}{5}\left[\frac{1}{2^{15}}\right] = \sum_{p<c} p^{-3} - 0.17472.$$

De vergelijking

$$H_3(c) = e^{-12} H_0(c)$$

geeft

$$\sum_{p<c} p^{-3} = 0.17472, \quad \Delta = 0.00000.$$

Physiologie. — De Heer WINKLER doet eene mededeeling, namens den Heer M. A. VAN MELLE „*Over eenige reflexen op de ademhaling in verband met* LABORDE's *methode om de in narcose opgehouden ademhaling door rhythmisch trekken aan de tong weder te doen beginnen*".

In het *Weekblad van het Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde* van 31 Maart 1900 geeft Dr. WENCKEBACH een referaat over mededeelingen van LABORDE in de Académie de Médecine, die gepubliceerd zijn in de *Bulletins de l'Académie de Médecine.* N°. 45 1899 en N°. 2, 4, 5, 6. 1900 en met geringe wijziging in de *Comptes Rendus de la Societé de Biologie:* 1899. N°. 39 en N°. 2, 4, 5. 1900.

In LABORDE's mededeeling wordt een reeds vroeger door hem aangegeven methode, om rhytmische tracties aan de tong tot wederopwekking der geparalyseerde ademhaling te benutten, nader toegelicht. Er wordt een verklaring gezocht van dit verschijnsel, dat moeilijk anders kan opgevat worden dan als een reflectorische werking, uitgaande van sensibele zenuwen der eerste luchtwegen op de z.g. ademhalingscentra. LABORDE meent, dat die reflectorische werking zou afhangen van de Nn. laryngei superiores, waarvan de electrische of mechanische prikkeling volgens zijne proeven tijdens de actieve respiratie, stilstand bewerkt, maar tijdens stilstand der ademhaling deze weer doet terugkeeren.

Op het laboratorium van Prof. WINKLER, onder wiens leiding belangrijke onderzoekingen over het mechanisme van de ademhaling zijn verricht [1]) heb ik getracht met de zeer gewaardeerde assistentie van de H.H. VAN CALCAR, en H. JAGER nadere gegevens te verkrijgen omtrent den invloed van de prikkeling van eenige perifere zenuwen op de ademhaling. Over dit onderwerp is, sedert MARSHALL HALL (Treatise of the nervous system, 1840) den stoot gaf, veel geëxperimenteerd, maar de resultaten zijn over 't algemeen weinig overeenstemmend. Het verschil van proefdieren, van de condities waaronder het onderzoek werd verricht, van den aard der gebruikte prikkels is oorzaak van resultaten, die zoo moeilijk onder eenvoudige gezichtspunten te vereenigen zijn, dat het mij niet ongewenscht voorkwam om een nieuwe poging te wagen onder zooveel mogelijk gelijke voorwaarden.

Door tijdgebrek kon ik slechts een aanvang maken met deze zeer interessante studie van het automatisme der ademhaling, waarvan de

---

1) Verslagen der K. Ak. v. Wet. 1898, 29 Oct. en 1899, 25 Maart en Dr. WIARDI BECKMAN. Diss. Inaug. 1899. Amsterdam. De invloed van de schors der voorhoofdshersenen op de ademhaling.

kennis niet alleen van physiologisch maar ook van klinisch standpunt van het grootste gewicht is. Toch komt het mij voor, vooral met het oog op LABORDE's meening, dat de mededeeling van eenige verkregen resultaten gerechtvaardigd zijn.

De proefdieren waren honden, bijna allen van dezelfde soort. Voor de operatie en de prikkeling der zenuwen werden zij in narcose gebracht met zuivere chloroform. In den beginne gaf dat moeilijkheden, daar zooals men weet, honden die niet gemorphiniseerd zijn zeer heftig reageeren op de inhalatie van chloroformdampen en dientengevolge dikwijls in het begin van de narcose succombeeren.

Met opzet maakte ik geen gebruik van de gemengde morphine-chloroform narcose, omdat men door de morphine een factor invoert, die waarlijk in het respiratie-mechanisme niet te verwaarloozen is (getuige de bekende morphinezucht) en die op een overgevoeligheid of overprikkeling van inspiratie-centra wijst.

Met de chloroform is natuurlijk evenzeer een onbekende ingevoerd, maar dit scheen mij een onafwijsbare eisch van de humaniteit. Als men de honden niet narcotiseert, is er bovendien ook een onbekende factor aan het werk, omdat de pijn de respiratie sterk onregelmatig maakt. De narcose met zuivere chloroform geeft, nadat zij volkomen is geworden, een zeer fraaie regelmatige ademhaling curve, die zoolang werkzame prikkels duren, veranderd wordt, maar gewoonlijk oogenblikkelijk tot de norma terugkeert.

De verklaring van de heftige reactie, die in het begin der narcose plaats vindt, ligt niet alleen zooals men geneigd zou zijn aan te nemen, in de onaangenaam prikkelende werking der chloroform op de reukslijmvliezen, want bij een mijner proefdieren vond ik dezelfde reactie bij narcose door de trachiaalcanule na tracheotomie, toen ik de fila olfactoria electrisch wilde prikkelen en hen dus niet eerst wilde paralyseeren door chloroformdampen. Als men die reactie krijgt bij van te voren opgebonden honden, heb ik de bekende ervaring opgedaan dat zij veel gevaar loopen te succombeeren, zorgt men echter voor de mogelijkheid van vrije beweging, 't liefst door de honden in een zakje te binden, waar alleen de kop en de pooten uitsteken, en laat men dan de hond met zak en al in de lucht zweven, dan treedt de asphyxie gewoonlijk niet op, maar blijft de verdere narcose zeer rustig en regelmatig. De chloroform werd toegediend door de honden CURSCHMANN's inhalator voor te binden.

Was de narcose diep genoeg, dan werd tracheotomie verricht en de chloroform door de tracheaal canule toegediend.

De registratie geschiedde op de bekende wijze met den pneumograph VAN MAREY. De sensible zenuwen werden geprikkeld met een

middelsterken inductiestroom. Over 't algemeen hadden verschillen in stroomsterkte niet veel invloed, behalve dat er een zeker minimum moest worden overschreden, voor er werking optrad.

Onder deze omstandigheden, waarbij de resultaten een groote eenvormigheid en constantie vertoonden, bleek het, dat de prikkeling der zenuwstammen, die uitsluitend uit symphaticusvezels bestaan of daaraan zeer rijk zijn ; ademhalingsstilstand bewerkten en gewoonlijk, gelijk dit door HARLEY en HAMBURGER reeds gezien is, in expiratiestand. Zoo bv. de N. splanchnicus en de N. vagosympathicus. Het gelukte soms door mechanische prikkeling van den N. splanchnicus, bijv. door trekking aan de ingewanden, de respiratie 65 seconden te doen stilstaan, even lang als de prikkel duurde, terwijl vóór en na de prikkeling de ademhalingen volkomen regelmatig waren. Door electrische prikkeling van den stam van den N. splanchnicus werd hetzelfde effect bereikt. Dit bewijst dat er geen centrum door shock in de war is gebracht. Hetzelfde ziet men bij prikkeling van den N. vago sympathicus (zie fig. I tot IV).

De prikkeling van den *N. laryngeus superior* geeft eveneens stilstand in expiratiestand, maar laat gewoonlijk, evenals de sensibele takken van den N. trigeminus storende nawerking over. Het duurt eenigen tijd voor de hond weer rustig ademt en er is een neiging om uit de narcose te komen. Is de narcose zeer diep, dan is het effect echter zuivere remming (zie fig. V).

Die van den *N. glossopharyngeus* geeft steeds diepen inspiratiestand, zooals bij de gewone ademhaling nooit wordt bereikt, maar alleen bij de diepe zuchten. Bij sterke stroomen ziet men volkomen inspiratoiren stilstand, bij zwakke stroomen tevens versnelling (zie fig. VII—XI).

Die van den *N. lingualis N. trigemini* geeft steeds evenals de N. laryng. sup. expiratiestand, maar met versnelde oppervlakkige ademhalingsbewegingen en nablijvende veranderingen (zie fig. XIII—XV).

De prikkeling van den *N. hypoglossus*, den *N. accessorius* en van den *N. facialis* bleek zonder effect te zijn op de respiratie.

De prikkeling van de *fila olfactoria* bleek uiterst gevaarlijk wegens het ontstaan van plotselingen dood, maar gaf in enkele gevallen een curve analoog aan die der prikkeling van den N. sympathicus (zie fig. VI en fig. XII).

Onder de gegeven omstandigheden, d. w. z. chloroformnarcose en middelsterke inductiestroom (hierop kan niet genoeg nadruk worden gelegd), bleken dus alle sensibele zenuwen uit den tractus intestinalis en uit de luchtwegen een remmende werking te bezitten, met uitzondering van den *N. trigeminus*, die men, zijnde primair een sensibele zenuw der uitwendige lichaamsbekleeding kan beschouwen

als in secondair verband te staan met de diepere organen. De stilstand is een rusttoestand bij prikkeling van den N. Splanchnicus, N. Vagus en van den N. olfactorius en een inspiratoiren stand bij prikkeling van den N. Glossopharyngeus. Dit resultaat stemt in 't algemeen overeen met hetgeen anderen, onder andere omstandigheden ook hebben gevonden. Toch zijn er op sommige punten belangrijke afwijkingen. Zoo beweert PHILIP KNOLL in de „*Sitzungsberichte der Wiener Akademie*" Bd. 86. pg. 483 en Bd. 92. pg. 315, dat de ramus lingualis N. trigemini behoort tot die zenuwen, die altijd inspiratoir werken, terwijl ik geen enkele maal bij 5 honden en talrijke prikkelingen een inspiratoir effect heb gevonden, maar constant een exspiratoir effect met ademhalingsversnelling. Dit is wel van belang omdat de bewering van dien auteur, dat er geen wezenlijk verschil in de werking der sensibele prikkels bij genarcotiseerde, niet genarcotiseerde of hersenlooze dieren zou bestaan, niet altijd geldig blijkt te zijn.

Maar ook, en dat is eigenlijk de aanleiding tot deze mededeeling, zijn deze resultaten van belang met het oog op de theoretische beschouwingen die LABORDE ontwikkelt.

LABORDE spreekt in 't voorbijgaan over den N. glossopharyngeus in enkele woorden, die bewijzen, dat hij niet voldoende rekening houdt met hetgeen er over die zenuw bekend is. Hij zegt er van:

„Grace à un des résultats nouveaux de mes recherches personnelles ce nerf (c. a. d. N. Laryngé supérieur) n'est pas le seul qui puisse intervenir efficacement dans la réalisation fonctionelle dont il s'agit. Le nerf glossopharyngien considéré jusqu'à présent dans sa fonction essentielle comme un agent de sensibilité spéciale (sensibilité gustative), prend aussi une part réelle et active à titre de nerf sensitif de départ réflexe au fonctionnement respiratoire."

Reeds in 1883 rangschikte KNOLL den N. Glossopharyngeus onder de zenuwen, die altijd inspiratoire reflexwerking op de ademhaling geven en verscheidene physiologen willen de gustatieve beteekenis van den N. glossopharyngeus geheel loochenen, of althans zeer ondergeschikt maken.

Voor de werking der rhythmische tongtracties moet men denken aan 3 sensibele zenuwen, nl.:

1. N. laryngeus superior.
2. N. glossopharyngeus.
3. Ram. lingualis N. trigemini.

De eerste heeft de minste titels, omdat zij door haar verdeelingsgebied de minste kans heeft op werkelijke prikkeling bij de methode van LABORDE. Bovendien geeft zij onder mijne proefcondities geregeld stilstand in expiratie, en de resultaten gevonden bij zuivere chloro-

formnarcose hebben in dit geval wel iets meer waarde, omdat de methode haar meest belangrijke toepassing wel bij de chloroform-asphyxie zal vinden.

Toch is het denkbaar dat de N. laryng. sup. onder zekere condities de ademhaling weer aan den gang kan brengen.

LABORDE bewerkte bij zijn proefdieren suffocatie door volkomen afsluiting van de luchtwegen. De ademhalingscurve verandert daardoor geheel van karakter, zij begint te gelijken op een normale curve, die men het onderste boven houdt, d. w. z. inplaats van expiratoire krijgt men inspiratoire rusttoestanden (zie curve XVII). Dit verschijnsel is niet gemakkelijk verklaarbaar, daar de luchtresorptie in de afgesloten pulmones eer mechanisch een expiratiestand zou moeten geven. Door den luchthonger kan men het ook niet zonder meer verklaren, daar een dubbelzijdige pneumothorax (vgl. de bijgevoegde curve XVI) lange ruststanden in expiratie geeft, afgebroken door energische inspiraties. De prikkeling van den N. laryngeus superior geeft stilstand, meestal in sterk uitgesproken expiratietoestand.

De zaak ligt dus zóó, dat men door electrische prikkeling van den N. laryngeus superior een tegenprikkel geeft, die expiratoire standen begunstigt en in verband met den dwang tot inspiratie opnieuw rhythmisch in- en expiratie kan bewerken.

Het komt mij dus niet waarschijnlijk voor, dat op grond van het experiment van LABORDE (waarover verder geen genoegzame inlichtingen zijn verschaft), de N. laryng. sup. aansprakelijk mag gesteld worden voor de gewone werking der methode, die wel nooit anders dan bij dierexperimenten zal toegepast worden, wanneer volkomen afsluiting van de luchtwegen tot ademhalingsstilstand heeft gevoerd. Want juist de experimenteele afsluiting wijzigt het gewone ademhalingstype sterk en brengt onbekende factoren in het ademhalings-mechanisme.

Geheel anders is het met den N. glossopharyngeus en de ram. ling. N. V. Deze moeten noodzakelijk door iedere tractie aan de tong worden geprikkeld. De N. glossopharyngeus blijkt een verbazend sterke werking te bezitten op de inspiratie, onverschillig of er stilstand bij sterke prikkels of versnelling bij zwakkere prikkels optreedt. Zoowel volgens de onderzoekingen van KNOLL van 1883, als volgens mijne onderzoekingen op het laboratorium van Prof. WINKLER, als volgens de vage aanduiding van LABORDE heeft de 9e hersenzenuw deze sterke reflexwerking. Het is dus weinig rationeel om niet deze zenuw er in de eerste plaats voor aan te spreken.

De prikkeling van den N. trigeminus mag onder de door KNOLL ingevoerde proefcondities (mij onbekend) ook inspiratoir werken, bij zuivere chloroformnarcose evenwel kan zij van geen of uiterst weinig effect zijn.

Scheikunde. — De Heer Franchimont doet eene mededeeling, namens den Heer M. Greshoff, over: „*Echinopsine, eene nieuwe kristallijne plantenbasis.*"

In de laatste jaren zijn er alkaloïden ontdekt in plantenfamiliën, die voor dien tijd slechts weinig het onderwerp van phytochemische studie hadden uitgemaakt en waarin in elk geval nog geen plantenbases waren aangetoond, of zelfs vermoed werden. Zoo in de groote familie der samengesteldbloemigen (Compositae), die ruim $^1/_{10}$ van alle phanerogamen, met meer dan 800 geslachten omvat.

De schrijver dezer mededeeling houdt zich sinds jaren met de stelselmatige studie der alkaloïd-verspreiding, ook in deze familie *), bezig en is thans in de gelegenheid U tenminste één zijner nieuwe composieten-alkaloïden, n.l. de Echinopsine, in zuiveren staat voor te leggen en te beschrijven.

Vooraf 't een en ander over de stamplant.

Het geslacht *Echinops* L. (= *Echinanthus* Neck., *Echinopus* Tourn., *Sphaerocephalus* L.) behoort onder de samengesteldbloemigen tot de afdeeling *Tubuliflorae-Cynareae*. Deze *Cynareae* worden in vier groepen verdeeld: *Echinops*, *Carlina*, *Carduus* en *Centaurea*, alle planten, die in het dagelijksch leven als „distels" bekend staan; chemisch zijn sommige gekenmerkt door het bezit van alkaloïden, glukosieden, bitterstoffen en kleurstoffen; eenige splitsen cyaanwaterstof af.

Tot de groep *Echinops* behoort alleen dit geslacht zelve, alsmede *Acantholepis orientalis* Less., eene steppenplant uit Midden-Azië. *Echinops* telt een 60-tal soorten, eveneens meest Midden-Aziatische kruiden, met afwisselende vaak gedoornde bladen, en alle gekenmerkt door de in kogels bij elkander staande éénbloemige hoofdjes. Westelijk strekt het gebied van *Echinops* zich uit over geheel Zuid-Europa en de kusten der Middellandsche zee, oostelijk tot Japan; sommige soorten zijn ook in tropisch Afrika inheemsch. In Duitschland komt alleen *E. sphaerocephalus* L. in het wild voor; in Nederland geene soort. Verscheidene worden echter ook bij ons als sierplant gekweekt om de forsche gestalte en om de fraaie groote bloemkogels, waaraan het geslacht den naam „kogeldistel" ontleent (de latijnsche naam is samengesteld uit *echinus*, egel en *ops*, oog of uiterlijk). De bloemen zijn nu eens lichtblauw als bij *E. Ritro* L., dan donkerblauw als bij *E. bannaticus* Roch. Het genus wordt door de botanici in 7 secties verdeeld, zie Engler u. Prantl, *Natürliche Pflanzenfamilien* IV, 5, p. 313. De soorten zijn meest

---

*) Zie: *Over de verspreiding van alkaloiden in de familie der samengesteldbloemigen* Ned. Tijdschr. v. Pharm., Mei 1900, blz. 137. In dit opstel worden een 50-tal alkaloidhoudende genera uit deze familie opgesomd, grootendeels op grond van eigen onderzoekingen.

beschreven in BOISSIER's *Flora orientalis* en vooral ook door BUNGE, *Bull. de l'Académie de St. Pétersbourg* VI, 390. Mijn onderzoek strekt zich uit over een 15-tal soorten uit verschillende secties *), die alle echinopsine-houdend zijn gebleken, zoodat er reden is aan te nemen, dat de aanwezigheid van dit alkaloïd een gemeenschappelijk kenmerk der *Echinops*-soorten is.

Over de ev. oude aanwending van *Echinops* in de volksgeneeskunst en vergiftleer, eene quaestie, die door de ontdekking der sterkwerkende echinopsine aan de orde is gekomen, staan mij slechts weinig gegevens ten dienste. Verschillende soorten, als *E. Ritro* L., *dahuricus* FISCH., *sphaerocephalus* L., worden in Oost-Rusland en Siberië gebruikt als diaphoretica en diuretica, alsmede bij huidziekten. Oudtijds werd ook in Europa de „Herba echinopsidis" aangewend bij graveel en steen. Aan Dr. G. VAN VLOTEN te Leiden dank ik eene aanteekening over het gebruik van dit geslacht bij de Arabieren. IBN WAHSCHIJA nl. geeft in zijn geschrift *De Venenis* (cod. Leiden) het volgende over eene plant, die hij „Djirdama", noemt:

„Djirdama groeit te Djukha en bij Schafiatha (in Babylonië), is een scherp vergift, snel doodend. Het is eene hooge plant met kleine bladeren, haar stengel bereikt de hoogte van een el. Zij heeft eene witte „roos" en haar smaak is scherp, zooals van mosterd, ja nog scherper. Iemand, dien men deze plant onder het eten mengt, gestampt, tot een gewicht van 2 à $2\frac{1}{2}$ drachmen, ondervindt daarvan een geweldige jeuk aan de oppervlakte zijns lichaams en eene trilling en pijn in de keel en maag en een heftige gloed, zoodat hij dikwijls zijne kleederen uittrekt en naakt gaat zitten. Zwangere vrouwen, die men er een gewicht van twee daniq's van doet drinken, aborteeren, en een weinig poeder ervan op het lichaam gelaten, veroorzaakt brand en ontsteking."

Het is de vraag, of met deze plant werkelijk een *Echinops* bedoeld is, daar de beschrijving niet zeer op deze plant past, veeleer op een scherpe crucifeer. Wat er voor pleit, is de naam, die overeenkomt met dien van FORSKAHL, *Flora aegyptiaco-arabica*; men moet echter niet vergeten, dat FORSKAHL's namen modern zijn, terwijl die van IBN WAHSCHIJA minstens van 800 à 900 na CHR. dateeren. Wáár echter is het, dat *Echinops* inderdaad gebleken is een sneldoodend gift te bevatten, terwijl, als de laatste zinsnede van IBN WAHSCHIJA op het vruchtpluis kan doelen, zulks ook geheel over-

---

*) Het is wellicht hier de plaats de herkomst van mijn belangrijk onderzoekingsmateriaal te vermelden en dank te brengen aan hen die mij zulks verschaften. Uit den Leidschen hortus ontving ik door de zorg van den hortulanus E. TH. WITTE herhaaldelijk *E. Ritro* L. en *E. niveus* WALL. Van eerstgenoemde soort leverde de firma HAAGE u. SCHMIDT te Erfurt mij de ongeveer 10 K.G., die voor de bereiding eener grootere hoeveelheid echinopsine gediend heeft. Nog ontving ik van daar *E. sphaerocephalus* L., *E. exaltatus* SCHRAD., *E. paniculatus* JACQ. en *E. syriacus* BOISS. Bij eene vacantie-reis in Zweden in Augs. 1899 trof ik in de uitmuntend onderhouden plantentuinen van Lund en Upsala eenige andere soorten aan, daar met voorliefde gekweekt. In Lund verzamelde ik blad van *E. dahuricus* FISCH., *E. bannaticus* ROCH., *E. platylepis* TRAUTV. *en* *E. microcephalus* SIBTH.; ik ontving van daar later nog zaad van *E. globifer* JANKA en eene andere soort, volgens Doc. Sv. MURBECK vermoedelijk *E. commutatus* JUR. Uit Lund gewerd mij door den hortulanus FR. PETTERSON fraai materiaal van *E. viscosus* DC., *E. humilis* BIEB. en *E. elatus* BUNGE.

eenkomstig de feiten is, daar dit op de huid even zoo brandt als jeukpoeder.

Belangrijk schijnt voorts een bericht in de *Pharmacographia Indica*, dat nl. *Echinops echinatus* DC. is eene Indische geneeskrachtige plant, in het sanskrit „Utáti" genaamd en nu op de bazars nog steeds als „Utkátara" verkocht. Deze wortel is bitter en dient als tonicum en diureticum. Ik mag echter niet verzwijgen, dat Prof. Dr. H. KERN te Leiden Utáti geenszins voor een sanskritwoord houdt en hij mij mededeelde, dat in de geschriften over oude Indische geneeskunde *Echinops* niet te vinden is. De heeren D. HOOPER en G. WATT te Calcutta, twee der auteurs van genoemde *Pharmacographia*, konden mij het bericht over Utáti voorshands niet toelichten, doch zij hebben beloofd, materiaal dezer medicijn uit Mysore voor mij te zullen ontbieden, ten einde te kunnen nagaan, of de werkzaamheid op echinopsine berust.

Voor de bereiding van echinopsine hebben hoofdzakelijk gediend de reeds genoemde vruchtjes van *Echinops Ritro L.*, voor dit doel geoogst door HAAGE u. SCHMIDT te Erfurt. De eerste moeilijkheid bij dit materiaal lag in de ongewone volumineusheid, die het gebruik van extractie-apparaten van gewone grootte uitsloot. Het bestond nl. voor ruim $^{2}/_{3}$ uit strooachtig kaf, zijnde een stijfbladig dakpanachtig omwindsel, dat zich slechts zeer bezwaarlijk van de eigenlijke vrucht liet scheiden, waarbij men nog al veel last had van de scherpe haren aan en rondom de vrucht, die op de huid als jeukpoeder werken; eenigszins kon men zich daarvan vrijwaren door de vingers met olie in te wrijven. Bij de gave vruchtjes heeft men $^{2}/_{3}$ zaad en $^{1}/_{3}$ kaf, doch de handelswaar bestaat voor de helft uit looze vruchtjes. Het stijf omwindsel (aschgehalte 5,1 pCt.) is geheel alkaloïd-vrij, doch geeft een donker extract, dat de zuivering van het alkaloïd bemoeilijkt. Een afkooksel der vruchtjes is nog bitter 1/3000 à 4000; dat van het omwindsel is smakeloos. De verwijdering van de involucra is dus raadzaam om een minder volumineus en zuiverder materiaal te verkrijgen, maar nòch door stampen of malen, nòch door ziften is dit te bereiken. De eenige weg is het pellen uit de hand, doch dit is een ongemeen tijdroovend werk. In die omstandigheid ben ik de hulp gaan inroepen van den directeur der strafgevangenis te Haarlem, alwaar deze arbeid ten gemeenen nutte in orde gebracht is. Een kilogram bevat 36,000 stuks vruchtjes en neemt 10 dM^3 in.

De aldus gereinigde grondstof (32 pCt. van het gewicht der oorspronkelijke) werd in het laboratorium uitgezift om de vruchtharen te verwijderen, daarna tot poeder gemalen en dit weder gezift om nog stukken der vruchtschil terug te houden. Dit zaadpoeder gaf met 10-voud spiritus gekookt bij de eerste uitkoking 19,2 pCt. en bij de tweede 4,0 pCt. extract, dus totaal 23,2 pCt., welk hoog

gehalte veroorzaakt wordt door de vette olie, die door den warmen spiritus in oplossing gebracht is. Het materiaal werd daarom later vooraf van olie bevrijd door extractie met gerectificeerden petroleum-aether, welke geen alkaloïd opneemt. Men kan ook het poeder bevochtigen met gelijk gewicht aether en deze brei dan krachtig uitpersen; bijna al de olie verlaat dan met den aether het planten-poeder. Daarna werd dit poeder gedroogd en opnieuw gestampt en nu volledig gepercoleerd met spiritus van 95 pCt., waaraan 3 pCt. azijnzuur was toegevoegd. Eene goede opbrengst verkrijgt men ook, door eenige malen met spiritus en azijnzuur uit te koken en dan telkens warm uit te persen. Van de stroogele tinctuur werd de alcohol afgedestilleerd. Het geëxtraheerd poeder bleek nog slechts bitter $^{1}/_{150}$, zijnde $^{1}/_{20}$ à $^{1}/_{27}$ der oorspronkelijke bitterheid. Het spiritueus extract had een eigenaardige ozonachtige reuk; het werd in water opgenomen en gefiltreerd, op het filter bleef een weinig niet-bittere hars, doch het filtraat was een intens bitter vocht.

Dit werd nogmaals met petroleum-aether uitgeschud, toen met ruime hoeveelheid chloroform samengebracht, omgezwenkt en, nadat reeds vooraf het azijnzuur door natriumcarbonaat bijna geneutraliseerd was, kaliloog toegevoegd in voldoende, doch niet overmatige, hoeveelheid. De uitschudding met chloroform werd drie malen herhaald. Op die wijze gaat het alkaloïd in het uitschudmiddel over en blijft na afdestillatie van de chloroform als eene lichtgele kristalbrij, welke in alcohol gemakkelijk oplost tot eene sterk fluoresceerende vloeistof. Door voorzichtige toevoeging van beenderkool ontkleurt men deze oplossing wel, doch zij behoudt hare groene fluorescentie, welke dan ook nog eigen is aan de kristallen zelve. Er is echter eene vloeistof, bij uitnemendheid geschikt om de zuivering der kristallijne plantenbase, in dit complex aanwezig, te voltooien: zij is zuivere benzol. In de warmte lost het alkaloïd daarin gemakkelijk op, doch bij de bekoeling der benzol scheidt het zich nagenoeg volledig uit, terwijl het fluoresceerende bijmengsel in oplossing blijft. Zóó krijgt men dan door herhaald omkristalliseeren, tot eene stof van constant smeltpunt verkregen is, en voorts door het oordeelkundig gebruik van beenderkool, een zuiver en onvermengd chemisch lichaam, de Echinopsine. Ook door herhaald omkristalliseeren uit kokend water is dit lichaam in gelijken graad van zuiverheid te verkrijgen en leidt deze methode mede tot goed resultaat.

Op deze wijze is verkregen uit de van kaf ontdane vruchtjes van *E. Ritro* ruim 0,5 pCt. echinopsine; ongeveer even groot is de opbrengst der vruchtjes van de andere door mij geanalyseerde soorten, als *E. bannaticus*, *exaltatus*, *globifer*, *niveus*, *paniculatus*, *sphaeroce-*

phalus, *syriacus*, *viscosus*. Aanzienlijk hooger was de oogst bij het uitgezochte materiaal van *E. humilis* en *elongatus;* in eerstgenoemde soort steeg deze tot 1,20 pCt. (!), in de andere bedroeg zij 0,84 pCt. Ook eene Erfurt'sche zending in Februari 1900 heeft ruim 0,8 pCt. echinopsine opgeleverd, alsmede 0,1 pCt. echinops-fluorescine en 0,15 pCt. echinopseïne. In de bladen van *E. bannaticus*, *dahuricus*, *nivalis* en *platylepis*, welke evenals die van *E. Ritro* nauwelijks bitter smaken, stijgt het alkaloïdgehalte niet boven 0,01 pCt. in versch en 0,04 pCt. in gedroogd materiaal. Aanzienlijk hooger is het bij de bladen van *E. microcephalus*, *viscosus* en *globifer*, die alle zeer duidelijk bitter zijn. Uit de versche wortels van *E. Ritro* is ongeveer 0,1 pCt. echinopsine te bereiden.

De aldus verkregen Echinopsine kristalliseert in vedervormig gegroepeerde fijne kleurlooze naalden van meerdere cM. lengte. Gelijk reeds uit het voorgaande blijkt, bezit zij de algemeene eigenschappen van een alkaloïd, is dus in de eerste plaats stikstofhoudend en aschvrij. Zij is een zwakke base; de kristallen tusschen vochtig rood lakmoespapier geperst, kleuren dit niet blauw. Het smeltpunt is nauwkeurig 152° C. Bij sterkere verhitting blijft de echinopsine lang onveranderd, daarna ontleedt zij zich en verbrandt met roetgevende vlam.

In koud water lost echinopsine vrij moeilijk op, bij 15° in 60 deelen; in kokend water zeer gemakkelijk, reeds in 6 deelen. Bij afkoeling scheidt zich het alkaloïd uit de verzadigde oplossing nagenoeg volkomen uit, aanvankelijk als anhydrische base; het vocht verstijft dan tot eene sneeuwachtige massa, die verdwijnt als men er zoutzuur bijvoegt. Echinopsine in water vertoont zeer fraai het verschijnsel eener oververzadigde oplossing; het enten met een kristalletje veroorzaakt dan weldra rijkelijke alkaloïd-uitscheiding. Bij langzame verdamping kan men de echinopsine bekomen in groote glasheldere waterhoudende kristallen; verhit men deze met water dan worden zij, alvorens op te lossen, ondoorschijnend door verlies van kristalwater.

Echinopsine is gemakkelijk oplosbaar in methyl-, aethyl- en amylalcohol, moeilijker in zwavelkoolstof, onoplosbaar in petroleum-aether. In aether gaat de base wel bij de invrijheidstelling over, doch de eenmaal gekristalliseerde stof eischt bij 15° ongeveer 600 deelen ter volledige oplossing, reden waarom aether niet als uitschudmiddel voor echinopsine bruikbaar is. Wel is dit chloroform, welke het alkaloïd in elke verhouding reeds bij gewone temperatuur opneemt en zonder inwerking achterlaat. In benzol lost zij in de koude (15°)

moeilijk op, in de warmte (80°) gemakkelijk, ruim 1—10, vandaar de geschiktheid dezer vloeistof ter zuivering der echinopsine. De kristalwaterhoudende base lost in benzol veel moeilijker op dan de watervrije; de bekoelde oplossing van laatstgenoemde stof geeft dan ook nog rijkelijk alkaloïduitscheiding als men eenig water bijdruppelt.

De oplossingen van echinopsine zijn alle kleurloos, niet fluoresceerend (en worden zulks ook niet door toevoeging van zwavelzuur).

Echinopsine is optisch-inactief (eene oplossing in alcohol ter sterkte van 2,5 pCt. gaf bij 15° geenerlei afwijking in den polarimeter, buislengte 100 mM.

Eene met zoutzuur zwak aangezuurde oplossing van echinopsine in water is eene vloeistof van bitteren smaak; inspuiting van 10 mgr. bij eene muis bleek doodelijk giftig. Prof. Dr. R. Kobert te Rostock heeft op mijn verzoek de giftwerking nader onderzocht, zie Bijlage I.

Echinopsine geeft neerslagen met fosfomolybdeenzuur, jood-oplossing, Mayer's vloeistof, pikrinezuur, looizuur, kwikchloride, goud- en platinachloride, kaliumsulfocyanide, kaliumferrocyanide en kaliumchromaat. De gevoeligheid voor deze algemeene alkaloïd-reagentia is slechts matig groot: een druppel echinopsine-oplossing $^1/_{1000}$ geeft neerslagen met een druppel van alle genoemde reagentia, $^1/_{10000}$ slechts met de vijf eerstgenoemde, $^1/_{100000}$ alleen troebeling met de twee eerstgenoemde. De grens der bitterheid ligt bij ongeveer $^1/_{25000}$ à $^1/_{30000}$, zijnde dit ook de grens der gevoeligheid voor pikrinezuur en kaliumkwikjodide.

Als microchemische reacties zijn zeer geschikt de beide genoemde stoffen en in nog hoogere mate jodium-oplossing (grens 1 : 100000), alsmede de eveneens kristallijne neerslagen met kwikchloride, kaliumsulfocyanide, kaliumferrocyanide en kaliumchromaat. De localisatie der echinopsine in de weefsels is zeer duidelijk te vervolgen met behulp van jodium-oplossing, die een fraai *kristallijn* neerslag in de cel geeft. Deze studie is door Prof. Dr. Ed. Verschaffelt te Amsterdam ondernomen, die in Bijlage II zijne aanvankelijke resultaten U wenscht mede te deelen.

Echinopsine, zoowel kristalwaterhoudend als anhydrisch, munt uit door eene ongemeene kristalliseerbaarheid: uit ieder oplosmiddel blijven zelfs sporen alkaloïd als een schoon kristallijn aanslag terug. De echinopsine-hydraat kristallen behooren tot het rhombisch systeem.

Echinopsine, schoon zwak als base, is een zeer stevig lichaam.

Eerst bij 350° begint de gesmolten echinopsine te verkleuren en treedt langzaam verkoling in, doch zelfs na een uur lang bij 450° gehouden te zijn, kon aan de smeltmassa nog een aanzienlijk deel

onveranderd alkaloïd (naar schatting $^1/_3$) onttrokken worden. Verhit men het alkaloïd met gesmolten kali, dan gaat het langzaam over in eene menieroode hars, terwijl zich ammonia ontwikkelt en pyridinereuk waarneembaar is. Echinopsine lost nagenoeg kleurloos op in minerale zuren, ook in zwavelzuur met toevoeging van zwakke of sterkere oxydantia. Zij geeft onder nog nader te onderzoeken omstandigheden, bepaaldelijk bij inwerking van zuren in de warmte, een ontledingsproduct uit water om te kristalliseeren en zich dan als bruine harde kristallen voordoend, nog alkaloïdreacties gevend en stikstofhoudend, reeds uit zure vloeistof in chloroform overgaand en smeltend bij 198°.

Echinopsine bezit eene niet te veronachtzamen speciale reactie. Met verdunde ijzerchloried-oplossing bevochtigd, geeft zij eene schoone bloedroode kleur; andere kleurreacties zijn nog niet waargenomen.

Deze base vormt een aantal zouten, uitnemend kristallijn, doch van zwakke binding; hun watergehalte is inconstant en niet steeds op hetzelfde aantal moleculen te berekenen.

Bij de eerste verbrandingen van het Echinops-alkaloïde zijn geen overeenstemmende cijfers voor het koolstofgehalte gevonden. Bij voortgezette zuivering van het toen toch reeds kleurlooze totaal-alkaloïd steeg nl. niet alleen het smeltpunt (eerst 140°) doch ook het koolstofgehalte (eerst 73 pCt.) *) tengevolge der aanvankelijke bijmenging van een aan echinopsine naverwant neven-alkaloïd. Maar ook de chemisch zuivere echinopsine levert bij de analyse moeilijkheden; deze stof verbrandt namelijk buitengewoon lastig en geeft lichtelijk te laag koolstofcijfer, tenzij men zeer fel gloeit in zuurstofstroom. Ik laat hier alleen de uitkomsten volgen der elementair-analyses, die als grondslag voor de verhoudingsformule zijn gebruikt. Een deel der analyses werd door den heer J. Sack, assistent bij dit laboratorium, verricht.

Koolstof- en waterstofbepaling.

I.	0,1758	gr.	Echinopsine	geeft	0,0950	gr.	H_2O	en	. . . . .	gr.	CO_2.
II.	0,1522	"	"	"	0,0844	"	"	"	0,4290	"	"
III.	0,2208	"	"	"	0,1194	"	"	"	0,6186	"	"
IV.	0,1196	"	"	"	0,0606	"	"	"	0,3368	"	"

zijnde aldus:

*) *Analyses van het totaal-alkaloïd:*

0,1760 gr. gaf 0,4734 gr. CO_2 en 0,0950 gr. H_2O, dus C. 73,4 pCt. en H 6,0 pCt.
0,1366 " " 0,3650 " " " 0,0818 " " " " 72,9 " " " 6,6 "
0,1522 " " 12,3 cM³ N. (Barom. 765; Temp. 13°) dus N. 9,5 pCt.

	I.	II.	III.	IV.
H.	6,0 pCt.	6,2 pCt.	6,0 pCt.	5,6 pCt.
C.	———	76,9 "	76,4 "	76,8 "

Stikstofbepaling.

0,2100 gr. echinopsine verbruikte bij de methode-Kjeldahl 11,6 cM^3. $^1/_{10}$ norm. zwavelzuur, overeenkomend met een N. gehalte van 7,7 pCt.

0,2410 gr. echinopsine verbruikte bij de methode Kjeldahl 12,8 cM^3. $^1/_{10}$ norm. zwavelzuur, overeenkomend met een N. gehalte van 7,4 pCt.

Moleculairgewichtsbepaling.

								Mol. gew.
0,0820 gr.	echinopsine	in	17,5 gr.	benzol	geeft	verhooging	0,07°	157
0,5063 "	"	"	11,9 "	alcohol	"	"	0,28°	175
0,5740 "	"	"	17,5 "	benzol	"	"	0,46°	185
0,8310 "	"	"	17,5 "	"	"	"	0,70°	177
0,9890 "	"	"	17,5 "	"	"	"	0,79°	186
0,1990 "	"	"	17,5 "	"	"	"	0,16°	185
0,5020 "	"	"	17,5 "	"	"	"	0,43°	174

Als uitdrukking der elementaire samenstelling kan de formule $C_{11}\ H_9\ NO$ gelden. De analyse-cijfers passen ook goed bij $(C_{11}\ H_{10}\ NO)_2$, doch de uitkomst der bepaling van het moleculairgewicht doet laatstgenoemde formule verwerpen.

	Gevonden.						Berekend voor $C_{11}\ H_9\ NO$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
H.	6,0	6,2	6,0	5,6	—	—	5,3
C.	—	76,9	76,4	76,8	—	—	77,2
N.					7,4	7,7	8,2
O.	—	—	—	—	—	—	

Het berekend moleculairgewicht voor deze formule is 171; het gevondene (gemiddeld) is 177.

Waterbepaling in echinopsine-hydraat.

Gevonden.				Berekend voor $C_{11}\ H_9\ NO, aq.$
10,3 pCt.	10,0 pCt.	10,0 pCt.	9,3 pCt.	9,5 pCt.

Onderzoek der echinopsine-zouten.

Echinopsine-hydrochloraat is een zandig kristalpoeder, in warm water gemakkelijk oplosbaar en ook reeds in de koude veel rijkelijker oplossend dan de vrije base. Brengt men een echinopsine-hydraat-kristal in een druppel verdund zoutzuur, dan gaat het over in wit kristalmeel, bij verwarming verdwijnend. Bij langzame verdamping zet het zout zich in fraaie groote rhomben af, bij snelle in microscopische zeszijdige plaatjes. Het zoutzure zout is bij uitstek geschikt voor physiologische proeven; het smaakt eerst zuur, daarna aanhoudend bitter. Bij verhitting tot 105° verliest het bereids zoutzuur. Het luchtdroge zout, tusschen papier geperst, bevat nog 6,9 — 14,4 pCt. water (2 aq. = 14,8 pCt.), die het in den exsiccator weldra verliest.

Zoutzuurgehalte (van het watervrije zout).

1) 0,2080 gr. gebruikt 0,972 cM³ norm. kaliloog, d. i. 0,0352 gr. of 16.9 pct. H Cl.
2) 0,1367 „ „ 0,631 „ „ „ „ 0,0232 „ „ 16.9 „ „
3) 0,2147 „ „ 1,025 „ „ „ „ 0,0374 „ „ 17.4 „ „

Gevonden	Berekend voor $C_{11}H_9NO$, H Cl
16,9 pct. 16,9 pct. 17,4 pct.	17,7 pct.

Echinopsine-sulfaat. Kristalliseert zeer fraai in lange kleurlooze naalden, die langzaam in koud water oplossen, doch gemakkelijk in warm.

De door mij bereide sulfaten hielden resp. 26,0 pct. (8 aq. = 24,6 pct) en 8,2 pct. (2 aq. = 7,6 pct.) water.

Zwavelzuurgehalte (berekend op anhydrisch sulfaat).

1) 0,1777 gr. anhydr. sulf. gebruikt 0,840 cM³ norm. kaliloog, d. 0,0412 gr. of 23,2 pct H_2SO_4
2) 0,1139 „ sulf. + 2 aq. „ 0,490 „ „ „ „ 0,0240 „ „ 22,9 „ „

Gevonden	Berekend voor $(C_{11}H_9NO)_2$, H_2SO_4
23,2 pct. 22,9 pct.	22,3 pct.

Echinopsine-nitraat. Eveneens kristallijn, lost mede moeilijk in koud, gemakkelijk in warm water op.

Het luchtdroge zout bevat nog 17,6 pCt. water (3 aq. = 19,0 pCt.)

Salpeterzuurgehalte (van het watervrije zout).

1) 0,1462 gr. gebruikt 0,640 cM³ norm. kaliloog. d. i. 0,0403 gr. of 27,5 pCt. HNO_3
2) 0,0521 „ „ 0,230 „ „ „ 0,0145 „ 27,8 „ „

Gevonden	Berekend voor $C_{11}H_9NO$, HNO_3
27,5 pCt. 27,8 pCt.	26,9 pCt.

Echinopsine-oxalaat. Een fraai gekristalliseerd zout, dat luchtdroog 18,1 pCt. water bevatte (4 aq. = 14,3 pCt.).

Oxaalzuurgehalte (van het watervrije zout).

0,1777 gr. gebruikt 0,830 cM³ norm. kaliloog, d. i. 0,0373 gr. of 20,9 pCt. $C_2O_4H_2$

Gevonden	Berekend voor $(C_{11}H_9NO)_2$, $C_2O_4H_2$
20,9 pCt.	20,8 pCt.

Echinopsine-pikraat. Een in water zeer moeilijk oplosbaar geel kristallijn zout van inconstante samenstelling, onder ontleding smeltend bij ± 215°. Het pikrinezuurgehalte van het door mij geanalyseerde neerslag, bepaald door uitschudden met petroleum-aether van het door zwavelzuur in vrijheid gestelde pikrinezuur, bedroeg 81,1 pCt.

Bij elementair-analyse gaf 0,1040 gr. van ditzelfde pikraat 0,0380 gr. H_2O en 0,1598 gr. CO_2.

	Gevonden	Berekend
C.	41,9 pCt.	40,0 pCt.
H.	4,0 „	3,6 „

Echinopsine-kwikchloride. Is fraai kristallijn, en smelt scherp bij 204°. Het lost grif op in kokend water, doch eischt bij 15° 120 d. ter oplossing.

Echinopsine-kwik-dubbeljodide. Het neerslag door Mayer's vloeistof teweeggebracht in eene zwak zoutzuurhoudende echinopsine-oplos-

sing is een geelwit samenballend lichaam, dat uit verdunden spiritus omgekristalliseerd, grof-kristallijn is en bij 178° smelt. 0,150 gr. echinopsine gaf 0,455 gr. van dit dubbeljodide, bij 100° gedroogd.

Gevonden	Berekend voor $(C_{11} H_9 NO, HJ)_2 + Hg J_2$.
Alkaloïd-gehalte 33,0 pCt.	32,6 pCt.

Echinopsine-acetaat. Is mede kristallijn en lost reeds in koud water gemakkelijk op tot eene bittere vloeistof, het zout is onstandvastig van samenstelling en verliest bij 100° het azijnzuur volledig.

Jood-echinopsine. Het kristallijne neerslag door jood-oplossing in eene echinopsinehoudende vloeistof teweeggebracht, verschilt in kleur en samenstelling, naar concentratie en overmaat van de gebruikte jood-oplossing; het verliest ook gemakkelijk een deel van het jodium. Het is eenigszins oplosbaar in kokend water en scheidt zich bij bekoeling licht-chocoladekleurig uit. Voorzichtig gedroogd, met zwavelkoolstof afgewasschen en uit alcohol omgekristalliseerd, is het een koffiekleurig kristallijn poeder, bij ± 135° smeltend, doch reeds eerder samenballend.

Wat betreft den aard der echinopsine zij het volgende opgemerkt. Het kan de aandacht niet ontgaan, dat dit lichaam zich chemisch meer als een amide dan als een amine gedraagt en wel als een cyclisch amide, terwijl ook de physiologische werking zoodanig is als bij piperidon, pyrrolidon, enz., nl. strychnine-achtig. Hierbij komt, dat de verkleuring met ijzerchloride en de empirische samenstelling eveneens schijnen te wijzen op een derivaat als phenylpyridon. Ik heb eenige reductie- en oxydatie-proeven *) ingesteld, om de structuur der echinopsine te leeren kennen, doch de algemeene studie van dit nieuwe lichaam had reeds het grootste gedeelte van mijn materiaal geëischt. Alleen kan ik zeggen, dat echinopsine, schoon niet identisch met het o. a. in *Berl. Ber.* XXIX, 1679, beschrevene phenylpyridon, er vermoedelijk aan verwant is.

Met de kristallijne echinopsine is de analyse van *Echinops* nog geenszins ten einde gebracht.

---

*) *Reductie der echinopsine.* Vermengd met zinkstof en in zwakken waterstofstroom in een verbrandingsbuis verhit, geeft echinopsine als destillaat eene geelbruine naar pyridine riekende olieachtige vloeistof, zwaarder dan water en daarin onoplosbaar, doch gemakkelijk door bijdruppelen van zoutzuur in oplossing te brengen; deze zoutzure oplossing in water werd met aether herhaaldelijk gewasschen, daarna de base weder in vrijheid gesteld door kaliloog, haar met waterdamp overgedestilleerd en aan het melkachtig destillaat met aether onttrokken. Aldus werd zij verkregen als eene kleurlooze vloeistof van overigens gelijke eigenschappen als het ruwe destillaat, d. i. zwaarder dan water en in water onoplosbaar. Met zoutzuur gaat zij eene kristal-

Er zijn nl. aanwijzingen, dat andere bijzondere stoffen in dit materiaal voorkomen. In de eerste plaats moet worden opgemerkt, dat de kristallijne echinopsine slechts een deel van de bitterheid der grondstof bezit, immers een afkooksel is nog bitter 1 op 3 à 4000, de echinopsine hoogstens 1—30000; er moeten dus andere bestanddeelen in het spel zijn, die deze bitterheid veroorzaken of verhoogen.

Dan is het neerslag, door Mayer's vloeistof in de waterige oplossing van spiritueus echinops-extract teweeg gebracht, veel aanzienlijker dan uit de hoeveelheid daarvan bereide echinopsine zou volgen, en bedraagt dit zelfs ruim 0,2 gr. neerslag uit 1 gr. zaad, zijnde het van anderen aard, o. a. met veel hooger smeltpunt, dan de correspondeerende verbinding der zuivere echinopsine.

Ik heb aan de studie dezer andere bestanddeelen niet geringen arbeid besteed, doch kan voorloopig nog alleen de echinopsine zuiver aan het licht brengen, en eenig bericht geven over de neven-alkaloïden, zonder te willen beweren, dat de hier volgende alleen het nog ontbrekend echinops-alkaloïdcomplex uitmaken.

Reeds is gemeld, dat het gezuiverd totaal-alkaloïd bij het omkristalliseeren uit benzol allengs hooger smelt. Er is nl. aanwezig een kristallijn neven-alkaloïd (*β-Echinopsine*), dat zich in de meeste opzichten gedraagt als echinopsine, doch reeds uit zure vloeistof gemakkelijk in chloroform overgaat, geen kleurreactie met ijzerchloried geeft, een lager koolstofgehalte dan echinopsine heeft, nog zwakker base is en reeds bij 135° smelt.

Genoemd is voorts de in water, alcohol, amylalcohol en benzol oplosbare stof, die het groen fluoresceeren der oplossingen van het ruwe alkaloïd veroorzaakt, de *Echinops-fluorescine*. De benzolmoederloog der echinopsine-bereiding laat eene donkerbruine massa achter; deze werd in verdund azijnzuur opgelost, met petroleum-aether en aether gewasschen en opnieuw met chloroform uitgeschud; reeds uit het zure vocht, doch gemakkelijker uit het alkalische, gaat de

---

fijne in water oplosbare brandend smakende verbinding aan, wier oplossing kristallijne neerslagen geeft met pikrinezuur (geelwit), platina- en goudchloride (beide eerst geel, daarna bleekrood), die alle onder ontleding smelten bij 200°, alsmede met kwikchloride, als fluweelige witte naalden, s. p. 159°. Deze gegevens laten geen identificatie met een der bekende phenylpyridinen toe.

Oxydatie der echinopsine. In de koude werd echinopsine geoxydeerd met 6-voud kaliumpermanganat in 4 pCt. neutrale oplossing, na afloop der oxydatie werd afgefiltreerd koolzuur door de vloeistof geleid, deze tot droog verdampt en met zoutzuurhoudenden alcohol uitgetrokken; deze liet een stikstofhoudend hygroscopisch lichaam achter, onoplosbaar in aether, oplosbaar in water. Het begint te smelten bij + 120° en geeft bij sterker verhitting een naar pyridine en diphenylamine riekend olieachtig destillaat.

fluorescine hierin over. Zij werd in aangezuurd water opgelost en met pikrinezuur neergeslagen. Het pikraat met water afgewasschen en tusschen papier gedroogd was een zwavelgele kristalkoek, bij ± 210° smeltend. Dit pikraat werd door sterke kaliloog ontleed en de base zoo weder in vrijheid gesteld en de fluorescine in chloroform opgenomen; er bleek nog veel echinopsine mede gemengd te zijn. Nadat deze uitgekristalliseerd was, resteerde de fluorescine als eene bruine harsige stof van alkaloïdischen aard, bij ± 105° smeltend, niet bitter, met een buitengewoon groot fluoresceerend vermogen. De groene fluorescentie der lichtbruine oplossing verandert door alkaliën niet; toevoeging van zuren maakt haar kleurloos, doch aan de lucht herwint zij weldra kleur en fluorescentie. Het gehalte aan fluorescine is gering, nog het grootst in de vruchtjes van *E. exaltatus*. Uit het pikraatneerslag laat zich bij *E. Ritro* eene hoeveelheid van 0,10 pCt. uit gezuiverd materiaal schatten.

Voorts blijft in de moederloog een niet-fluorescent amorph alkaloïdisch bestanddeel, de *Echinopseïne*. Het is eene bruine massa, die reeds op het waterbad ontleedt en dan kersrood wordt; ook alkaliën geven deze kleuromslag. Zij gaat uit zure vloeistof, gemakkelijker uit alkalische, in chloroform over. De oplossing in zeer verdund zwavelzuur is bitter-adstringent, ietwat naar bittere amandelen smakend, en geeft met pikrinezuur een overvloedig geelgroen neerslag, eveneens boven 200° onder ontleding smeltend. Dit pikraat werd ook door loog ontleed en de base in chloroform opgenomen; de chloroformrest was kersrood, bevatte nog veel echinopsine, en liet de echinopseïne niet anders winnen dan als een bij 125° smeltende hars. Ik heb daarom het onderzoek moeten staken. Beide stoffen, echinopseïne en echinops-fluorescine, hechten aan de echinopsine zeer vast, zoodat deze lang groen fluoresceerend blijft en soms een lichtrose tint aanneemt bij bevochtiging met gedestilleerd water: het alkali van het glas, inwerkend op de voor alkaliën zeer gevoelige echinopseïne, is daarvan de oorzaak.

Ten slotte zij hier ook nog genoemd de *Echinops-olie*, daar op deze bij de alkaloïdbereiding te letten is. Bij quantitatieve bepaling der olie door extractie met aether werd gevonden 27,5 pCt. in het zaad van *E. Ritro*. Het is eene lichtgele zoete olie, matig vloeibaar, s. g. 0,930 bij 15°; zij is drogend, doch niet sterk. Echinops-olie heeft de opvallende eigenschap, bij verwarming helder op te lossen in een gelijk volume absoluten alcohol; bij afkoeling scheidt de olie zich melkachtig uit en zet zij zich allengs bijna volledig af; bij 15° eischt de olie ongeveer 25 d. alcohol ter oplossing.

Methylalcohol bezit dit merkwaardig oplossend vermogen *) niet. In petroleumaether, aether, zwavelkoolstof en benzol lost echinopsolie in iedere verhouding op; in een gelijk volume ijsazijn bij verwarming. Het verzeepingsgetal der olie is 194; het smeltpunt der vaste vetzuren is 41°, het stolpunt 39°.

M. GRESHOFF.

Laboratorium van het
Koloniaal Museum te Haarlem.
April 1900.

BIJLAGE I.

Over de physiologische werking van echinopsine, door

R. KOBERT.

In October 1899 ontving ik van Dr. M. GRESHOFF te Haarlem ½ gr. gekristalliseerd Echinopsine-hydrochloraat.

Met deze geringe hoeveelheid grondstof konden slechts 3 proeven met kikvorschen en 2 met cavia's uitgevoerd worden.

Deze waren echter voldoende om het volgende vast te stellen.

1. Echinopsinum hydrochloricum is een vergift voor koudbloedige en warmbloedige dieren (kikvorschen en cavia's of z.g. Guineesche biggetjes).

2. Bij beide dierklassen zijn de werkingen gelijksoortig en bestaan deze in eene prikkeling der bewegings-centra van het zenuwstelsel.

3. Aan deze prikkeling nemen hersenen en ruggemerg deel. De prikkeling der hersenen is alleen merkbaar bij warmbloedigen, en uit zich als trismus en allerhevigste kaakkramp (contractie der masseteren). De prikkeling van het ruggemerg, die bij den kikker door afscheiding der hersenen niet wordt opgeheven, uit zich in trekkingen van alle vier de extremiteiten. Bij warmbloedigen kunnen zich deze als klonus en tonus, ja nu en dan zelfs als opisthotonus, uiten.

4. Bij zeer groote dosis gaat bij den kikker de prikkeling dadelijk in verlamming over, terwijl bij kleinere dosis de prikkelingsverschijnselen 4—5 uur kunnen voortduren.

5. Bij koudbloedigen bestaat, als men de prikkeling-veroorzakende giftdosis geeft, toch naast de verhoogde prikkelbaarheid in de tus-

*) Ook andere vette oliën uit de zaden van Compositae zijn in kokenden alcohol meer oplosbaar dan gewoonlijk het geval is, toch echter niet in die mate als Echinops-olie. Madia-olie b.v. eischt ter oplossing 6 d. kokende en 30 d. koude alcohol.

schenpoozen en reeds vóór het uitbreken der eerste convulsies, torpor, versuffing en reflex-verzwakking.

6. Bij kikkers wordt ook het hart beslist verzwakt, en dat reeds door hoeveelheden, die het ruggemerg nog niet verlammen.

7. De geheele werking van echinopsine herinnert aan die van een mengsel van strychnine en brucine, doch is daarmede geenszins identisch, aangezien de opisthotonus en de reflex-prikkeling niet zoo duidelijk zijn, als zelfs na minimale strychnine-dosis en voorts het hart veel meer onder den giftinvloed komt dan bij strychnine het geval is.

8. Doseering: door 0,02 gr. subcutaan ziet men bij esculenten van gewone grootte (winterkikkers) nog niets; 0,05 gr. geven bij deze dieren eene prikkeling van meerdere uren, aanvalsgewijze optredend; 0,08 gr. verlammen het zenuwstelsel der kikkers (zonder voorafgaande prikkeling) en gelijktijdig verlamt deze dosis ook het hart.

Bij cavia's van 325 gr. heeft 0,10 gr. geenerlei zichtbare uitwerking, doch 0,25 gr. dooden het dier na eenige uren van hevige krampen.

9. Tegengiften voor echinopsine zijn te zoeken onder die narcotica welke het hart niet verzwakken.

10. Het is niet waarschijnlijk, dat bij echinopsinevergiftigingen anatomische veranderingen intreden, maar ik zal daarop letten bij nog in te stellen proeven met nieuw materiaal, onlangs uit Haarlem ontvangen.

Instituut voor pharmacologie en physiologische
chemie te Rostock.

Januari 1900.

BIJLAGE II.

Over de localisatie van echinopsine door E. VERSCHAFFELT.

Het onderzoek der microchemische localisatie van de echinopsine in de weefsels zal het onderwerp uitmaken van eene uitvoerige verhandeling, waarin ook zal worden getracht het verband op te sporen tusschen deze localisatie en de physiologische beteekenis van het alkaloïd. Voorloopig worde hier alleen gewezen op eenige bijzonderheden aangaande de verspreiding der echinopsine in de vrucht van *Echinops Ritro*. Daartoe werd gebruik gemaakt van de oorspronkelijk door ERRERA opgegeven methode (ERRERA, MAISTRIAU et CLAUTRIAU, Ann. Soc. Belge de Microsc. T. XII, 1889. ERRERA, Ibid. T. XIII Mémoires).

berustend op het neerslaan in de cellen van het alkaloïd door middel van jodium, opgelost in joodkalium of alcohol. Verwarring met andere stoffen: aminen, glukosiden, eiwitstoffen, die insgelijks met jodium neerslaan, is bij vele planten zeer goed mogelijk en levert dan een niet onaanzienlijk bezwaar op tegen deze methode; bij *Echinops* evenwel behoeft men daar niet voor te vreezen daar de verbinding van echinopsine met jodium optreedt, niet onder den vorm van een fijnkorrelig bruinrood neerslag, zooals bijna overal elders *), maar als groote uiterst karakteristieke kristallen. Van de overeenkomst dezer kristallen, zooals zij in de weefsels ontstaan, met de jodium-verbinding der zuivere echinopsine, kan men zich dus onder den microscoop gemakkelijk overtuigen. Daar jodium-oplossingen zoo uitstekend voldeden, kon er van worden afgezien andere reagentiën op uitgebreide schaal toe te passen. Hoe deze zich tegenover het alkaloïd in de weefsels gedragen, zal worden vermeld in de uitvoerige verhandeling.

De schubben van het involucrum, zooals zij in drogen toestand de rijpe vrucht omgeven, zijn vrij van alkaloïd; evenals de droge vruchtwand en de getande haren die dezen bekleeden. De cellen van het embryo daarentegen zijn meerendeels rijk aan alkaloïd. Dit vleezig ongekromd embryo neemt de ruimte van den vergroeiden vruchtwand en zaadhuid, zoover deze laatste ontwikkeld is, zoo goed als geheel in. Rondom het embryo loopt een dubbele laag dikwandige cellen, evenals de cellen van het embryo zelf opgevuld met reservestoffen.

De morphologische aard van dit vliesje, dat zoowel naar buiten toe als naar den kant van het embryo gemakkelijk loslaat, kan zonder de ontwikkelingsgeschiedenis na te gaan, niet met zekerheid worden aangegeven. Het kan een rudimentair endosperm zijn, ook een zaadintegument. De cellen van het embryo bevatten als reservestoffen vette olie en eiwitstoffen. De vette olie kan op de gebruikelijke wijze zichtbaar worden gemaakt door de cellen te dooden, bij voorbeeld door verwarming of door een zuur, waarbij de olie uittreedt en zich tot groote druppels vereenigt. De cellen zijn dicht opgevuld met aleuronkorrels. Deze zijn in zoo grooten getale aanwezig, dat zij slechts door een netwerk van dunne plaatjes, bestaande uit amorph oliehoudend protoplasma, van elkaar zijn gescheiden en zij zich dikwijls onderling afplatten (zie de figuur). Deze aleuronkorrels zijn klein, in diameter hoogstens een derde bereikende der aleuronkorrels van *Ricinus* en *Linum*. Zij zijn van vrij gelijkmatige grootte. Hun verdere bouw kan hier met stilzwijgen worden voorbij gegaan.

*) Zie b.v. de onderzoekingen van DE WÈVRE, DE WILDEMAN, ANEMA, MOLLE, LOTSY, BARTH en anderen.

De cellen der reeds vermelde dubbele laag, rondom het embryo aanwezig, bevatten insgelijks korrels van eiwitachtigen aard, doch veel kleiner dan de aleuron-korrels van het embryo.

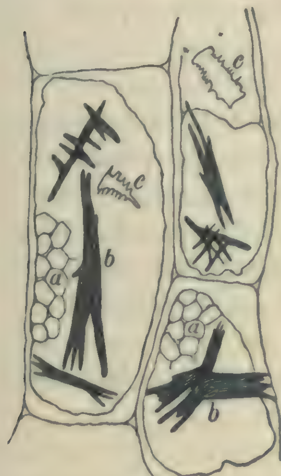


Fig.

a. grenzen der aleuronkorrels

b. talrijkste naaldvormige aggregaten der echinopsine-jodium-verbinding

c. minder talrijke bruine plaatjes.

De nevenstaande figuur geeft eene afbeelding van een groepje van cellen uit de zaadlobben van *Echinops Ritro*, na behandeling van eene coupe met glycerine, vermengd met tinctura jodii tot het mengsel een mahoniebruine tint had aangenomen. Van dit mengsel heb ik, naast jood-joodkalium, veel gebruik gemaakt. Nadat de coupes daar eenigen tijd in hadden verwijld, werden zij in glycerine zonder jodium overgebracht, waarin zij werden bewaard.

De figuur geeft evenwel niet weer wat men te zien krijgt, zoodra de voorwerpen in het reagens zijn gekomen. Er ontstaan namelijk niet terstond zulke groote kristallen, aanvankelijk treedt een fijn bruinrood korrelig neerslag op, dat zich evenwel reeds na enkele minuten vereenigt tot de afgebeelde grootere aggregaten van donker gekleurde naalden. Interessant is het onder den microscoop het eerste ontstaan van het neerslag na te gaan; het blijkt zich dan te vormen in de aleuronkorrels, die zich terstond bruinrood kleuren en naderhand in hunne massa donkerder en grooter kristalletjes vertoonen. Het amorphe protoplasma tusschen de aleuronkorrels daarentegen is in het jodiumreagens van den beginne af aan, en blijft, lichtgeel. De echinopsine komt dus ongetwijfeld alleen voor in de aleuronkorrels en werd dientengevolge in het onrijp zaad binnen de vacuolen gevormd. Dit is ook, wat men van te voren had verwacht.

De kristallen, die na eenigen tijd in de cellen zijn waar te nemen, behooren tot twee zeer duidelijk verschillende vormen. De talrijkste zijn zeer donker gekleurde, op menigvuldige wijze gegroepeerde naalden *b*. Deze komen in uiterlijk goed overeen met het neerslag, dat jodium teweegbrengt in eene oplossing der zuivere echinopsine, waarvan Dr. M. Greshoff zoo vriendelijk was mij een zekere hoeveelheid af te staan. Tusschen deze naalden ziet men een geringer getal lichtbruine, meer plaatvormige kristallen van een eigenaardig gevederd voorkomen *c*, die ik in het jodium-neerslag van het zuivere alkaloïd, althans in de voorwaarden, waarin ik het onderzocht, niet heb kunnen waarnemen, zoodat ik geneigd zou zijn aan eene kristallijne

jodiumverbinding van eene andere stof dan echinopsine te denken, (wellicht een neven-alkaloïd). De dubbele peripherische laag van het zaad bevat alkaloïd. In de zaadlobben is een begin van differentiatie waar te nemen in palissade- en spons-parenchym, een verschijnsel, dat zooals bekend is bij verschillende planten, waarvan de cotylen naderhand groen worden en gaan assimileeren, voorkomt, (bijv. *Brassica*, *Linum*). In de quantiteit alkaloïd bestaat oogenschijnlijk geen verschil tusschen deze weefsels. Ook de epidermis der cotylen bevat veel alkaloïd. De procambiumbundels daarentegen, die de zaadlobben doorloopen, zijn volkomen vrij van alkaloïd en hetzelfde geldt van die van het worteltje. De schors van dit laatste is even rijk aan echinopsine als het weefsel der zaadlobben. Het door de procambiumbundels omsloten centrum van den wortel is er arm aan, zoodat hier een alkaloïd-arme cylinder door een alkaloïd-vrijen mantel van de alkaloïd-rijke schors is gescheiden.

Dit ontbreken van alkaloïd in de procambiumbundels van het embryo is interessant, omdat, zooals later uitvoeriger zal worden aangetoond, in den verderen loop der ontwikkeling juist in de vaatbundels (het phloeem) vrij veel alkaloïd wordt gevonden.

Botanisch laboratorium der Universiteit te Amsterdam.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN doet eene mededeeling, namens Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS: „*De samenstelling van de dampphase in het stelsel Water—Phenol, met eene en met twee vloeistofphasen.*"

I. *Het toestel.*

Om de samenstelling der dampphasen te bepalen werd gebruik gemaakt van een toestel als in fig. 1 afgebeeld. De kolf *A*, waarin het te onderzoeken mengsel gebracht werd, is gesloten door een slijpstuk *B*, waarin een weinig kwik, waarin de thermometer werd geplaatst.

De buis *C* staat door een slijpstuk in verband met den koeler en door dezen met eene ruimte van omstreeks 18 Liter inhoud, waarin de druk met behulp eener pomp willekeurig kan veranderd worden. De druk in die ruimte werd bepaald met behulp van een open kwikmanometer.

Kolf *A* staat verder door de buis *D* in verband met het kolfje *E* dat door een slijpstuk aan *D* is bevestigd. Dit kolfje kan verder door *F* in verbinding gebracht worden òf met de buitenlucht — òf met

de ruimte, waarmede *A* steeds in verbinding staat — òf met eene an-

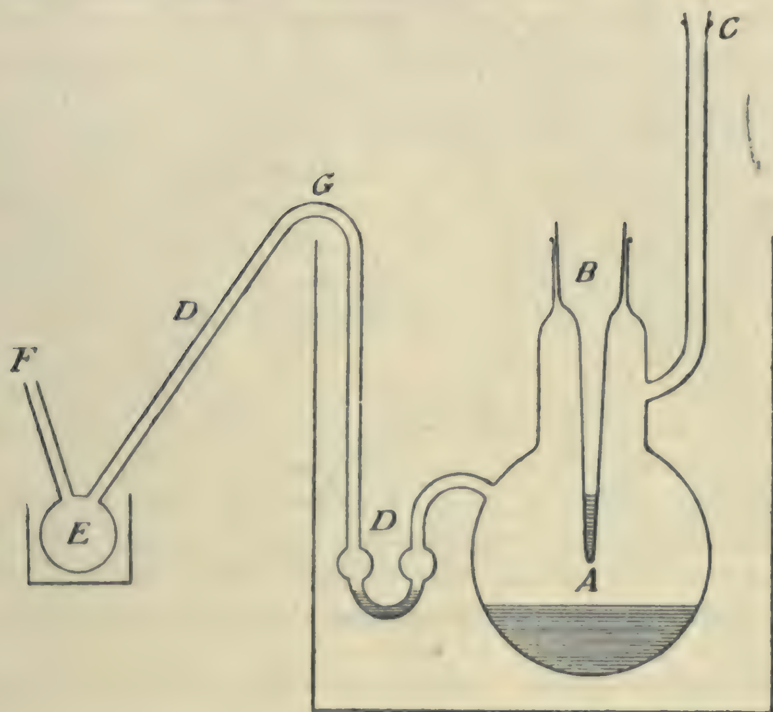


Fig. 1.

dere, waarin de druk willekeurig kan geregeld worden. Om nu de dampspanning bij een zekere Temp. te bepalen werd het bad op eenige graden boven de gewenschte temperatuur gebracht, en de druk in de ruimte, die met *A* in verbinding staat, vervolgens veranderd tot de zich in *A* bevindende vloeistof kookte. Door verdere langzame drukverandering werd het kookpunt der vloeistof op de gewenschte temperatuur gebracht, en afgelezen op den zich in *B* bevindenden thermometer.

De damp, die zich in *A* ontwikkelt, stijgt door *C* in den koeler op, wordt verdicht en vloeit naar *A* terug; in de ruimte *E* kan hij niet komen; de buis *D* bevat n.l. tusschen de beide bolletjes een weinig kwik, terwijl de ruimte *E* met dezelfde ruimte in verbinding gesteld is als *A*.

Om de samenstelling van de dampphase te bepalen werd uit *A* damp weggetapt naar kolfje *E*, dat in een koudmakend mengsel was geplaatst, zoodat de overkomende damp zich daarin geheel en al verdichtte. Om dit overvoeren van den damp uit *A* naar *E* te bereiken werd *E* door buis *F* in verbinding gesteld met een ruimte, waarin de druk iets kleiner was dan in de ruimte, die met *A* in ver-

binding staat. De zich in A ontwikkelende damp borrelt nu door de kwik in buis D; de snelheid, waarmede dit geschiedt, kan men willekeurig regelen door het drukverschil tusschen A en F grooter of kleiner te maken. Met behulp van deze inrichting kan men dus, ofschoon in A de temperatuur en de druk onveranderd blijven, niet alleen de snelheid regelen, waarmede de damp van A naar E overgevoerd wordt, maar ook dezen overgang willekeurig doen ophouden of weer beginnen. Daar het bad steeds een hoogere temperatuur heeft dan de vloeistof en damp in A, zal er dus in de buis D, voor zoover deze zich in het bad bevindt, geene verdichting kunnen plaats vinden; dit gebeurt wel in dat deel der buis D, hetwelk zich buiten het bad bevindt. Om deze verdichting in G tegen te gaan werd de buis op die plaats door een vlammetje steeds op hoogere temperatuur gehouden; de in het verdere deel van D verdichte damp werd na afloop der destillatie door verwarming naar E overgebracht.

Natuurlijk veranderde de in A overblijvende vloeistof gedurende de dampaftapping haar samenstelling; daar in A echter eene hoeveelheid van 100—200 gr. werd gebracht, en in E slechts 5—10 Gr. vloeistof werd verdicht, zoo was over het algemeen de verandering in A betrekkelijk klein, tenzij de damp- en vloeistofphasen zeer veel in samenstelling verschilden. Voor deze gevallen heb ik in het volgende de begin- en eindsamenstelling der vloeistofphase aangegeven.

Gedurende het overtappen van den damp uit A naar E steeg tevens voortdurend damp in den koeler op, waarin hij zich verdichtte. Deze terugstroomende vloeistof, welke natuurlijk in het algemeen eene andere samenstelling had als die, welke zich in A bevond, zond dus, toen zij langs de wanden afliep, ook een anderen damp uit. Daardoor ontstond een fout. In het algemeen zal deze fout echter wel klein zijn. Enkele bepalingen zijn nl. herhaald zonder dat bij het aftappen van damp uit A naar E damp in den koeler toegelaten werd. Hiertoe diende een toestelletje waardoor de buis C beneden den waterspiegel van het bad afgesloten en weer geopend kon worden. Hierbij deden zich echter veel bezwaren voor, zoodat dit slechts een enkel maal toegepast werd.

Zooals de ondervinding leerde, zijn de bepalingen van de dampspanning niet volkomen juist, maar kunnen met fouten van enkele m. M. behept zijn; dit bleek o.a. door de dampspanning van zuiver water of van een driephasensysteem verschillende malen te bepalen in hetzelfde toestel bij dezelfde temperatuur en met denzelfden thermometer; de bepalingen verschilden onderling dan soms 2—3 m.M. De in het kolfje E opgevangene vloeistof werd na afloop der bepaling gewogen en geanalyzeerd. In het hierna volgende stelsel Water-

Phenol werd de phenol bepaald volgens KOPPESCHAAR door titratie met eene oplossing van K Br en K Br O_3.

II. Het driephasensysteem.

In het stelsel: Water-Phenol kunnen tusschen de overgangstemperatuur ± 1°5 en de kritische temperatuur ± 68° drie phasen met elkaar in evenwicht zijn, nl. twee vloeibare phasen en de damp. De samenstelling der beide vloeistofphasen, die bij de verschillende temperaturen met elkaar in evenwicht kunnen zijn, is reeds meermalen onderzocht o.a. door ALEXEJEFF [1]) en V. ROTHMUND [2]); ik heb thans op de hiervoor aangegeven wijze de samenstelling der dampphase bepaald.

In tabel I is onder T de temperatuur aangegeven; onder P de druk in m. M. van het driephasensysteem; onder L_1 L_2 en L_d de samenstellingen der drie phasen en wel L_1 en L_2 die der beide vloeistoffen en L_d die van den damp. De samenstelling is uitgedrukt in gewichts-percenten Phenol op water en phenol.

TABEL I.

T	P	L_1	L_2	L_d
29.°8	29	8	70	5.96
38.°2	48	9.5	67	6.98
42.°4	62	10	66	6.91
50.°3	94	12	63	7.28
56.°5	126	14.5	60	7.83
60 °1	150	17	57	8.06
64.°4	182	22 5	48	8 66

De samenstelling der drie phasen is in figuur 2 schematisch aangegeven; op de horizontale as is de temperatuur, op de verticale het phenolgehalte uitgezet. De lijnen L_1 en L_2 geven de beide vloeistofphasen aan, de lijn L_d de dampphase. Zooals uit de figuur te zien is, naderen de beide vloeistofphasen L_1 en L_2 bij T-verhooging voortdurend meer in samenstelling tot elkaar, en worden bij 68° identiek in een punt K, dat een phenolgehalte van ± 34 pCt. aangeeft. De lijn L_d, die de dampphasen aangeeft, welke met de beide vloeistofphasen in evenwicht kunnen zijn, ligt geheel beneden de lijn L_1. De dampphase bevat dus minder phenol dan in ieder der beide vloeistofphasen voorkomt.

---

[1]) Wied. Ann. 28. 305.
[2]) Zeitschr. f. Ph. Ch. 26. 433.

Noemen wij L_1, die het meest water bevat, de waterige en L_2, die het meest phenol bevat, de phenollaag, dan bevat de damp dus nog minder phenol dan de waterige laag.

Destilleert men bij konstante temperatuur, b.v. bij 56°5, een mengsel van twee vloeistofphasen van water en phenol, dan wordt volgens de vorige tabel de dampspanning 126 mM.; de waterige laag bevat dan 14,5pct Phenol; de phenollaag daarentegen 60pct en de damp bevat slechts 7,83pct phenol. De waterige laag heeft dus eene samenstelling tusschen die van den damp en de phenollaag in; bij destillatie zal dan ook de waterige laag zich splitsen in de phenollaag en damp; de hoeveelheid van de waterige laag neemt dus voortdurend af en eindelijk blijft in de kolf nog slechts de phenollaag over. Destilleert men nu bij konstante T nog verder, dan kan de druk niet meer konstant blijven maar moet dalen, daar er nu inplaats van drie nog slechts twee phasen over zijn. Ik kom hierop in het volgende terug.

De damptak L_d heeft in dit stelsel eene ligging *buiten* de beide vloeistoftakken L_1 en L_2. In andere stelsels kan hij echter ook tusschen de beide vloeistoftakken gelegen zijn; dit is o. m. het geval in het stelsel Water-Anilin, dat ik later bespreken zal.

Dat de andere ligging van den tak L_d ook andere verschijnselen bij de destillatie van twee vloeistofphasen ten gevolge kan hebben, is wel duidelijk en zal ik later nader bespreken.

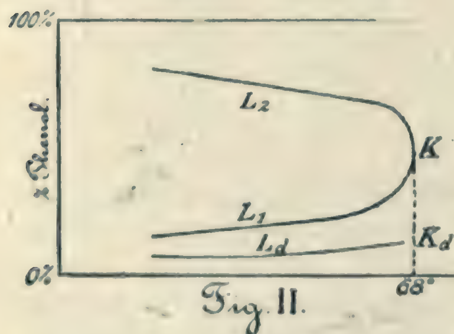


Fig. II.

In Figuur 2 is de druk niet opgenomen; men zou dat kunnen doen door in de figuur nog een derde as aan te nemen loodrecht op het vlak der teekening, en hierop den druk uit te zetten. De lijnen L_1 L_2 en L_d liggen dan niet meer in het vlak der teekening maar in de ruimte en wel zóó dat hunne drie projecties op het vlak P-T in eene kromme samenvallen.

Deze lijn op het vlak P-T geeft de betrekking aan tusschen de temp. en den druk van het driephasensysteem. Zij is volgens tabel 1 eene met de temperatuur stijgende lijn.

III. *Het tweephasensysteem.*

De verschillende tweephasensystemen, die in een binair stelsel kunnen optreden, zijn, als wij die met vaste phasen buiten rekening laten:

1°. het stelsel van twee vloeistofphasen.

2°. het stelsel van eene vloeistof met damp.

Het eerste stelsel nl. dat der twee vloeistofphasen is onderzocht door VAN DER LEE [1]); hij bepaalde nl. den invloed door drukverhooging op de lijnen L^1 en L^2 uitgeoefend, en vond dat deze invloed slechts zeer gering was.

Het 2e stelsel heb ik thans onderzocht, voornamelijk om den samenhang tusschen vloeistof- en dampsamenstelling te vinden. Men kan hierbij op twee zeer verschillende wijzen te werk gaan; ten eerste kan men bij konstanten druk de kookpunten en de samenstelling van den damp van vloeistoffen van verschillende samenstelling bepalen; ten tweede kan men bij konstante temperatuur de dampspanning en dampsamenstelling bepalen. Ik heb den laatsten weg gekozen en wel bij temperaturen van 56°3, 75° en 90°. De eerste temperatuur ligt beneden de kritische; er treden daarbij dus nog twee vloeistofphasen op; bij de beide andere is dit niet meer het geval.

In de volgende tabel zijn de bepalingen voor 56°3 opgegeven.

TABEL 2.

No.	L	D	P
1	0 pCt.	0 pCt.	125 mM.
2	2.0	2.55	125
3	5.58	5 49	127
4	7.42	6.57	126.5
5	10.88	7.42	127
6	14.5—60	7.83	126
7^b	69 2	9.88	124
7^e	76.7		122
8^b	80 34	11.98	118
8^e	88.06		102

Onder L is de samenstelling der vloeistof aangegeven in percenten phenol; onder D de samenstelling van den damp; onder P de dampspanning.

Bepaling 6 heeft betrekking op de *twee* vloeistofphasen die bij 56°3 met elkaar in evenwicht kunnen zijn, en waarvan de eene 14.5 pct en de andere 60 pct phenol bevat.

Bepaling 7 is aangegeven onder 7^b en 7^e; 7^b geeft de beginkoncentratie, 7^e de eindkoncentratie der vloeistof aan. Zooals men ziet

(1) Proefschrift. Amsterdam.

verschillen deze 7,5 pct., terwijl de damp in samenstelling uiterst veel van de vloeistof verschilt.

Hetzelfde geldt voor bepaling 8.

Zooals uit de tabel is te zien zendt eene vloeistof, die ongeveer 5.5 pct Phenol bevat, een damp uit van dezelfde samenstelling. Vloeistoffen met kleiner phenolgehalte dan 5,5 pct zenden damp uit, die meer phenol bevat dan de vloeistof; vloeistoffen met grooter phenolgehalte echter damp die minder phenol bevat dan de vloeistof.

Tabel 3 geeft de bepalingen aan bij 75°0.

TABEL 3.

No.	L	D	P
1	0	0	289
2	2.43	3.44	293
3	4.15	5.21	293
4	7.51	7.41	294
5	16.82	9.11	294
6^b	22.53	9.36	294
6^e	24.18		294
7^b	44.44	9.85	294
7^e	49.2		294
8^b	60.47	10.43	292-293
8^e	65.75		± 289
9^b	76.7	12.63	280
9^e	82.4		259
10^b	88.06	21.37	218
10^e	91.7		177

In bepaling 4 heeft damp en vloeistof weer ongeveer dezelfde samenstelling; bij ongeveer 7.2 pct phenol zijn zij gelijk.

Destilleert men dus bij 75° eene vloeistof die minder dan 7,2pct phenol bevat, dan bevat de damp meer phenol dan de vloeistof; het omgekeerde is het geval als de vloeistof meer dan 7.2 pct phenol bevat.

De bepalingen bij 90° zijn in tabel 4 aangegeven.

TABEL 4.

N°.	L	D	P
1	0	0	525 mM.
2	2.36	3.64	528
3	7.00	7.69	531
4	8.29	8.30	531
5	9.74	8.96	530

N⁰.	L	D	P
6^b	17.4	10.40	530
6^e	20.4		530
7^b	33.6	10.78	530
7^e	35.0		530
8^b	42.2	10.87	530
8^e	44.2		530
9^b	56.3	11.24	530
9^e	58.0		530

Zooals uit deze tabel blijkt, bevat de vloeistof, die bij deze temperatuur met een damp van dezelfde samenstelling in evenwicht is, ongeveer 8.29 pCt. Phenol.

De uitkomsten in de drie vorige tabellen aangegeven kan men graphisch op verschillende bekende wijzen voorstellen.

Ik zal hier slechts ééne voorstelling nemen nl. de samenstelling van de dampphase als functie van de vloeistof. De dampspanning blijft dus buiten beschouwing.

In figuur 3 is een dergelijke voorstelling schematisch aangegeven; op de horizontale as is de koncentratie der vloeistof, op de verticale die van den damp uitgezet in percenten phenol. Trekken wij in het vierkant de lijn AB dan geven de punten dezer lijn vloeistoffen aan wier damp dezelfde samenstelling bezit. Ligt een punt links van de lijn AB zoo bevat de damp méér phenol dan de vloeistof; ligt het aan den rechterkant zoo bevat hij minder phenol dan de vloeistof.

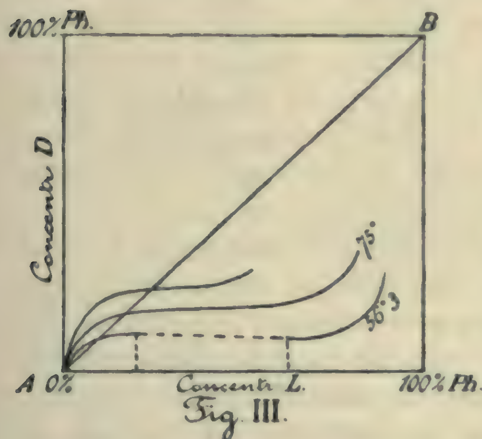


Fig. III.

Uit de teekening blijkt dus, dat bij ieder der drie temperaturen vloeistoffen met een klein phenolgehalte damp uitzenden met méér, en die met groot phenolgehalte damp met minder phenol dan zij zelf.

Het snijpunt eener kromme met de lijn AB geeft de vloeistof aan, die met een damp van dezelfde samenstelling in evenwicht is als de vloeistof. Bij temperatuurs-verhooging wordt het phenolgehalte dezer vloeistof grooter. Deze vloeistof moet een dampspanningsmaximum of minumum hebben; in ons geval een minimum.

In ons geval moet dus volgens tabel 2 het maximum bij no. 3 liggen nl. 127 m. M.; in no. 4 is de dampspanning dus zeker wel iets foutief, daar no. 5 weer 127 mM. aangeeft. Deze afwijking ligt

echter ver binnen de waarnemingsfout die eenige m. M. kan bedragen. Dat in figuur 3 de lijn van 56.3° in de punten L_1 en L_2 ten minste proefondervindelijk eindigt, is wel duidelijk, aangezien L_1 en L_2 de samenstellingen der beide vloeistofphasen aangeven, die met damp in evenwicht zijn. Brengt men dus water en phenol bij elkaar in zulke verhouding, dat het komplex wordt voorgesteld door een punt, tusschen L_1 en L_2 gelegen, dan splitst zich dat bij 56°3 in de twee vloeistofphasen L_1 en L_2 en damp, wiens phenolgehalte door de ordinaat van een dezer punten wordt aangegeven.

In de beide andere krommen komt natuurlijk de rechte lijn $L_1 L_2$ niet meer voor; zij behooren nl. tot temperaturen boven de kritische. Zij vertoonen echter nog de eigenaardigheid, dat zij over een zeer groote uitgestrektheid een tamelijk horizontaal verloop hebben, of met andere woorden — zooals ook uit de tabellen 3 en 4 te zien is — als de vloeistof een zeker phenolgehalte bereikt heeft, dan verandert de samenstelling van den damp slechts zeer weinig meer, al verandert men het phenolgehalte der vloeistof binnen zeer wijde grenzen. Zoo verandert volgens tabel 3 bij 75°0 de damp van 9.11 pCt. slechts tot 10.43 pCt. Phenol, indien de vloeistof van 16.82 pCt. tot 65.75 pCt. Phenol verandert. Bij nog grooter phenolgehalte der vloeistof stijgt het phenolgehalte van den damp sneller, om eindelijk zeer snel toe te nemen, daar de lijnen van figuur 3 allen in B moeten eindigen.

Niet alleen het phenolgehalte van den damp maar ook de dampdruk verandert slechts zeer weinig als de samenstelling der vloeistof tusschen zeer wijde grenzen verandert.

In tabel 3 moet het dampspanningsmaximum tusschen de beide bepalingen 3 en 4 liggen en wel zeer dicht bij no. 4. In de bepalingen 4, 5, 6 en 7 is de dampspanning nog steeds 294 m. M.; theoretisch is dit natuurlijk niet mogelijk maar proefondervindelijk kunnen de verschillen geheel binnen de waarnemingsfouten vallen.

Ook VAN DER LEE heeft den dampdruk bij 75° gemeten; ook hij vindt binnen zeer wijde grenzen voor de samenstelling van de vloeistof als dampspanning 294 m. M. Ook zijne andere bepalingen komen met de mijne vrij wel overeen, alleen bij de vloeistoffen met zeer hoog phenolgehalte treden verschillen op. Daar ik echter tevens samenstelling van vloeistof en damp heb bepaald, kunnen wij thans de waarnemingen toetsen aan de bekende benaderingsformule van VAN DER WAALS.

$$\frac{dP}{dx_d)} = \frac{P\,(x_d - x_l)}{x_d\,(1 - x_d)}.$$

De aangewezen weg zou nu zijn om uit de bepalingen de x_d en P

te nemen, verder $\frac{dP}{dx_d}$ af te leiden en dan met behulp der vorige formule x_l te berekenen en deze berekende waarde met de door proefneming gevondene te vergelijken. In ons geval is echter $\frac{dP}{dx_d}$ uit de proeven niet nauwkeurig af te leiden, naardien P tusschen zeer wijde grenzen niet of zeer weinig verandert.

Ik heb daarom den volgenden weg ingeslagen nl. met behulp van de gevonden waarden van P, x_d en x_l door toepassing der vorige formule $\frac{dP}{dx_d}$ berekend. Nemen wij daartoe de bepalingen bij 75°, dus tabel 3 en rekenen wij alles om in moleculen; nemen wij vervolgens voor de bepalingen 7, 8, 9 en 10 het gemiddelde van begin- en eindsamenstelling en druk. Wij krijgen dan:

TABEL 5.

N°	x_l	x_d	$x_d - x_l$	P	$\frac{dP}{dx_d}$
1	0	0	0	289	
2	0.0047	0.0067	+0.0020	293	+ 88
3	0.0082	0.0104	+0.0022	293	+ 62
4	0.0153	0.0151	—0.0002	294	— 3
5	0.0372	0.0188	—0.0184	294	— 294
6	0.0551	0.0193	—0.0358	294	— 556
7	0.1446	0.0204	—0.1242	294	—1825
8	0.2477	0.0218	—0.2259	291	—3083
9	0.4296	0.0269	—0.4027	270	—4154
10	0.6322	0.0493	—0.5829	197	—2449

Met behulp van $\frac{dP}{dx_d}$ uit de vorige tabel berekende ik de waarden van Δ P voor den overgang van de eene naar de andere van twee op elkaar volgende waarnemingen.

Nemen wij b.v. voor den overgang van No. 2 op No. 3 voor $\frac{dP}{dx_d}$ het gemiddelde van $\frac{dP}{dx_d}$ in No. 2 en No. 3 $\left(\text{dus } \frac{88+62}{2} = 75\right)$ zoo volgt voor ΔP bij overgang van No. 2 naar No. 3

$$\Delta P = \Delta x_d \frac{dP}{dx_d} = (0.0104-0.0067) \times 75 = 0.35$$

De op deze wijze afgeleide waarden van $\frac{dP}{dx_d}$ en ΔP zijn in tabel 6 aangegeven; tevens vindt men ter vergelijking de rechtstreeks uit de waarnemingen gevonden waarden van Δ P.

TABEL 6.

Bij overgang van	$\frac{dP}{dx_d}$	$\triangle$ P berekend	$\triangle$ P gevonden
No. 2 op No. 3	75	0.3 m.M.	0 m.M.
3 op 4	30	— 0.1	1
4 op 5	— 149	— 0.5	0
5 op 6	— 425	— 0.2	0
6 op 7	— 1190	— 1.3	0
7 op 8	— 2454	— 3.4	— 3
8 op 9	— 3618	— 18.5	— 21
9 op 10	— 3302	— 73.9	— 73

Zooals uit de tabel blijkt, stemmen $\triangle$ P berekend en $\triangle$ P gevonden voldoende overeen; de verschillen zijn kleiner dan de waarnemingsfouten, die enkele m.M. kunnen bedragen.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt namens den Heer Dr. A. Smits een opstel aan getiteld: *Bepalingen van de dampspanningsvermindering en kookpuntsverhooging van verdunde oplossingen*".

Inleiding.

In een vorige verhandeling [1]) is de toestel beschreven, die mij instaat heeft gesteld de dampspanningsvermindering en kookpuntsverhooging van verdunde oplossingen te onderzoeken.

De wijze van proefneming voor de bepaling der dampspanningsvermindering is daar reeds vermeld, zoodat mij alleen nog overblijft er even op te wijzen, dat bij de bepaling der kookpuntsverhooging, de manostaat steeds op denzelfden druk ingesteld blijft, waarbij dan de thermometer, die zich voortdurend in het kokende water bevindt, een contrôle is voor de werking van den manostaat, daar een kleine druksverandering in den toestel direct door dezen thermometer wordt verraden.

Wat de nauwkeurigheid der beide methodes betreft, moet aan de bepaling der kookpuntsverhooging de voorkeur worden gegeven. Wil men bij de methode ter bepaling van de dampspanningsvermindering uit den waargenomen kookpuntsdaling van het zuivere water de dampspanningsvermindering van de oplossing berekenen, dan moet men gebruik maken van een tabel van Regnault [2]) van de maximumspanning van waterdamp, opklimmende met 0.1°. Het is duidelijk, dat men hierbij fouten maakt; in de eerste plaats,

---

[1]) Verslag 27 Jan. 1900, blz. 471.

[2]) Mémoires de l'Acad. T. XXI, p. 632.

omdat de tabel niet volkomen juist is en in de tweede plaats, doordat men moet interpoleeren. De waarde van i uit deze berekende waarde voor de dampspanningsvermindering afgeleid kan dus niet zeer nauwkeurig zijn. Bij de bepaling van i uit de kookpuntsverhooging behoeft men slechts te deelen door een constante waarde, waardoor de waarden van i, door deze afleiding, hoogstens een constante fout kunnen bekomen.

Ik heb daarom alleen bij Na Cl de beide methodes bij dezelfde oplossingen toegepast, doch verder alleen de kookpuntsverhoogingen bepaald. De resultaten, die ik verkregen heb met oplossingen van Na Cl, K Cl en K NO_3 zijn in de volgende tabellen samengevat. Tusschen elk der verschillende seriën waarnemingen der Na Cl-oplossingen is de manostaat op een anderen druk ingesteld.

Resultaten :

N a C l.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	Waargenomen kookpuntsverlaging v. h. zuivere water.	Berekende dampspan. verm bij 99,424° in m m. Hg.	i
0.0500	0.048	1.27	1.89
0.0750	0.073	1.94	1.93
0.1001	0.093	2.47	1.84
0.5001	0.468	12.41	1.85
1.0000	0.965	25.37	1.89

N a C l.

Kookpunt v. h. zuivere water $= 99.424°$ $t = 5.18$ [1]).

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	Kookpuntsverhooging v. d. oplossing.	Mol. kookpuntsverh.	i
0.0500	0.050	10.00	1.93
0.0750	0.075	9.99	1.93
0.1001	0.096	9.60	1.85
0.5001	0.471	9.42	1.82
1.0000	0.968	9.68	1.869
2.0798	2.120	10.20	1.969

[1]) $t =$ mol. kookpuntsverh. berekend uit de form. van VAN 'T HOFF $t = \frac{0,02\ T^2}{w}$.

N.B. Hoewel slechts zeer weinig oplossingen verdund genoeg zijn om de berekening van i toe te laten, is zij om het vergelijken met vroegere resultaten gemakkelijk te maken voor alle concentraties uitgevoerd.

NaCl.

Kookpunt v. h. zuivere water = 99.793° t = 5.19.

Concentratie in gr.mol. per 1000 gr. H_2O.	Kookpuntsverhooging v. d. oplossing.	Mol. kookpuntsverh.	i
0.0500	0.049	9.81	1.89
0.1000	0.095	9.50	1.83
0.5000	0.472	9.44	1.82
0.7497	0.717	9.56	1.84
1.0000	0.970	9.70	1.869

NaCl.

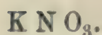
Kookpunt v. h. zuivere water = 99,61° t = 5.19°.

Concentratie in gr,mol. per 1000 gr. H_2O.	Kookpuntsverhooging v. d. oplossing.	Mol. kookpuntsverh.	i
0.0506	0.049	9.68	1.87
0.10115	0.096	9.48	1.83
0.50566	0.479	9.47	1.82
1.0112	0.979	9.68	1.865

KCl.

Kookpunt v. h. zuivere water = 99.695° t = 5.19.

Concentratie in gr.mol. per 1000 gr. H_2O.	Kookpuntsverhooging v. d. oplossing.	Mol. kookpuntsverh.	i
0.0504	0.050	9.93	1.91
0.1008	0.091	9.03	1.74
0.5037	0.455	9.03	1.74
1.0074	0.926	9.19	1.771



KNO_3.

Kookpunt v. h. zuivere water = 99.691° t = 5.19.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H_2O.	Kookpuntsverhooging v. d. oplossing.	Mol. kookpuntsverh.	i
0.0499	0.051	10.21	1.97
0.0998	0.095	9.52	1.83
0.4991	0.450	9.02	1.74
0.7486	0.648	8.65	1.67
0.9981	0.858	8.57	1.651

Uit deze tabellen is op te maken, dat bij NaCl i een minimum waarde bereikt, die bij de bepaling der dampspanningsvermindering ligt bij ± 0.1 gr. mol. en bij de bepalingen der kookpuntsverhooging bij ± 0.5 gr. mol. Bij KCl bereikt i eveneens een minimum tusschen de concentraties 0.1 en 0.5 gr. mol. Van 0.5 gr. mol. naar hoogere concentraties wordt een stijging van i waargenomen bij toeneming der concentratie. Boven 0.5 gr. mol. vind ik dus hier qualitatief hetzelfde als met den micromanometer. Beneden deze concentratie schijnt i weer toe te nemen met de verdunning. Bij KNO_3 neemt i regelmatig snel met de verdunning toe evenals ik dit met den micromanometer heb waargenomen. Bij 100° schijnt een KNO_3-oplossing zich dus evenals bij 0° *anders* te gedragen dan Na Cl- en K Cl-oplossingen.

Wat de nauwkeurigheid der resultaten betreft, moet ik mededeelen, dat de grootste afwijking van elken thermometer 0,002° bedraagt. Hebben deze afwijkingen bij de twee thermometers het tegenovergestelde teeken, dan bedraagt de waarnemingsfout 0,004°. Daar echter elke bepaling 15 minuten duurde, waarbij om de 5 minuten werd afgelezen, zal de gemiddelde fout steeds kleiner dan 0,004° zijn geweest, hetgeen ook wel volgt uit de goed overeenstemmende resultaten, verkregen bij de drie seriën waarnemingen van Na Cl-oplossingen.

Vroegere waarnemingen.

Bij meer geconcentreerde oplossingen van Na Cl is een stijging der mol. kookpuntsverhooging bij toeneming der concentratie reeds in 1898 door W. LANDSBERGER [1]) gevonden. Uit zijn mol. gewichtsbepalingen heb ik de volgende waarden voor de mol: kookpuntsverhooging en voor i berekend.

1) Zeitschr. f. Anorg. Chem. XVII 452. (1898).

N a C l.

$t = 5.12$.

Concentratie in gr. mol, per 1000 gr. H_2O.	Kookpuntsverh.	Gevonden mol. gew.	Mol. kookpuntsverh.	i
0.7145	0.676	32.2	9.46	1.82
1.0581	1.026	31.4	9.70	1.87
1.0872	1.080	30.7	9.93	1.91
1.1077	1.067	31.6	9.63	1.85
1.2427	1.235	30.6	9.94	1.91
2.0735	2.177	29.0	10.50	2.02
2.0855	2.186	29.0	10.50	2.02

Uitgezonderd de waarde van i voor de concentratie 1.1077 gr. mol., die hoogstwaarschijnlijk tengevolge van een waarnemingsfout te klein is, nemen wij ook hier een duidelijke stijging van i bij toeneming der concentratie waar.

Landsberger zegt naar aanleiding van deze resultaten:

„Die angeführten Zahlen für Natriumchlorid lehren, das die Dissoziation in wässeriger Lösung mit steigender Konzentration fortschreitet."

Hoewel deze gevolgtrekking mij geheel onjuist voorkomt, haal ik bovenstaande toch aan om te doen uitkomen, dat Landsberger het waargenomen verloop essentieel acht.

Voor geconcentreerde oplossingen van Na Cl en KNO_3 heeft reeds Legrand [1]) hetzelfde verloop gevonden als ik nu voor meer verdunde.

Uit de volgende tabel is dit verloop duidelijk op te maken.

Aantal grammen Na Cl per 100 gr. H_2O.	Aantal grammen K Cl per 100 gr. H_2O.	Aantal grammen KNO_3 per 100 gr. H_2O.	Kookpuntsverh.
7.7	9.0	12.2	1°
13.4	17.1	26.4	2°
18.3	24.5	42.2	3°
23.1	31.4	59.6	4°
27.1	37.8	78.3	5°

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXVII.

Wij zien uit deze tabel dat bij Na Cl en K Cl de kookpuntsverhooging sneller toeneemt dan de concentratie, terwijl voor KNO_3 het tegenovergestelde het geval is. Bij grootere concentraties schijnt dus voor Na Cl- en K Cl-oplossingen de moleculaire kookpuntsverhooging voortdurend met de concentratie toe te nemen, terwijl deze voor KNO_3-oplossingen steeds afneemt.

Overzicht der resultaten.

Het resultaat is dus, dat het verloop bij geconcentreerde oplossingen, waargenomen bij KNO_3 ook voor verdunde oplossingen geldt, terwijl bij Na Cl en K Cl het verloop voor geconcentreerde oplossingen eindigt bij de concentratie ± 0.5 gr. mol., waar het van richting verandert.

Bij mijn dampspanningsbepalingen met den micromanometer heb ik geen minimum der moleculaire dampspanningsvermindering waargenomen; het is mogelijk, dat de reden hiervan de volgende is.

Bij ongeveer 100° heb ik een minimum waargenomen bij de concentratie 0.5 gr. mol.; verschuift dit minimum met de temperatuur hetgeen denkbaar is, dan is het mogelijk, dat het zich bij temperatuursdaling in de richting der grootere verdunning beweegt en zoodoende bij 0° buiten het gebied valt, waarin ik met voldoende nauwkeurigheid kon waarnemen.

Om uit te maken, of zich hier werkelijk een minimum voordoet, dat met de temperatuur verschuift, stel ik mij voor eenige metingen der dampspanningsvermindering van oplossingen uit te voeren bij temperaturen, gelegen tusschen 0° en 100°.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit.

April 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, doet eene mededeeling namens den Heer ERNST COHEN getiteld: „*Thermodynamica der Normaalelementen.*" (Eerste mededeeling).

1. Nu de fraaie onderzoekingen over het CLARK en WESTON-normaalelement in de Physikalisch-Technische Reichsanstalt door KAHLE, JAEGER en WACHSMUTH [1]) uitgevoerd, zijn afgesloten en hunne

---

[1]) KAHLE, Zeitschrift für Instrumentenkunde, **12**, S. 117 (1892); ibid. **13**, S. 191 S. 293 (1893). WIEDEMANN's Annalen **51**, S. 174 en 203 (1894), ibid **64**. S. 92 (1898) JAEGER en WACHSMUTH, Elektrotechn. Zeitschrift **15**. S. 507 (1894); WIEDEMANN's Annalen **59**. S. 575 (1896); W. JAEGER. Elektrotechn. Zeitschrift **18**. S. 647 (1897): WIEDEMANN's Ann. **63**. S. 354 (1897); JAEGER en KAHLE, Zeitschrift für Instrumentenkunde (1898) **161**.

metingen door de hoogst nauwkeurige bepalingen van CALLENDAR en BARNES [1]) zijn gecontroleerd, scheen het mij der moeite waard deze, langs experimenteelen weg verkregen uitkomsten, thermodynamisch te toetsen.

Niet slechts is de *E. K.* van het CLARK-element als eenheid van *E. K.* in gebruik, doch de waarde van de juiste kennis van dien standaard is zeer toegenomen nu door de metingen van CALLENDAR en BARNES [2]) de waarde der warmte eenheid op die *E. K.* is gebaseerd.

Bij het onderzoek, dat ik in de volgende regels zal meedeelen, is mij gebleken, dat de opvattingen, die over het mechanisme der werking der normaalelementen heerschen, onjuist zijn omdat men weder vervallen is in de oude fout om geen rekening te houden met de aanwezige phasen der stoffen, die aan de omzettingen in de elementen deelnemen. Dit verzuim heeft reeds tot verkeerde gevolgtrekkingen en berekeningen geleid.

Die verkeerde voorstellingen zullen worden besproken, terwijl daarna een volledige theorie der werking der normaalelementen zal worden gegeven. Wij zullen die beschouwingen dan toepassen op het CLARK-element, waarvoor de noodige gegevens aanwezig zijn.

Dan zal blijken, dat theorie en experiment in zeer bevredigende overeenstemming met elkaar zijn.

2. Door de onderzoekingen van JAHN [3]) is de juistheid der beroemde vergelijking van GIBBS- v. HELMHOLTZ, die het verband tusschen de elektrische energie, de chemische energie en den temperatuurkoëfficient eener omkeerbare galvanische cel aangeeft, zoowel in qualitatieve als quantitatieve richting bevestigd geworden.

Wij zullen die vergelijking als uitgangspunt kiezen. Zij luidt:

$$E = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T\frac{dE}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin stelt E de *E. K.* der omkeerbare cel bij de temperatuur T voor, E_c de chemische energie van het chemisch (beter: chemisch-physisch) proces, dat in de cel verloopt (bij T^o) bij den doorgang van $n\varepsilon_0$ Coulombs; n is de valentie van het bewegend ion, $\frac{dE}{dT}$ de temperatuurkoëfficient der E. K. bij T^o.

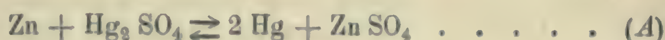
---

[1]). Proc. Roy. Society 62. 117.

[2]). Rep. Brit. Association 1899. Section A. Physical Review, Vol. X No. 4, p. 202. April 1900.

[3]). WIED. Ann. 28, S. 21 en 491 (1886); ibid 63, S. 44 (1897).

3. Zoowel de E. K. als de temperatuurkoëfficient van het CLARK- en WESTON-element zijn door de metingen, boven genoemd, met zoo hooge nauwkeurigheid bepaald, dat wij hierin uitnemend materiaal vinden om E_c met behulp van vergelijking (1) te berekenen. Wij zullen die berekeningen hier voorloopig alleen voor het CLARK-element geven, daar enkele gegevens voor het WESTON-element nog ontbreken en experimenteel bepaald moeten worden. Wil men E_c tevens uit de kalorische cijfers berekenen, ten einde de aldus gevonden waarde met de langs elektrischen weg gevondene te vergelijken, dan dient men zich eerst een voorstelling te maken van hetgeen er in 't element geschiedt, wanneer er ε_0 Coulombs doorheen zijn gegaan. Het omzettingsmechanisme werd tot dusverre, zoo b.v. ook door NERNST in zijn „Theoretische Chemie" (2e Auflage 1898) S. 657—658 voorgesteld door de vergelijking:



$$Zn + Hg_2\,SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + Zn\,SO_4 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (A)$$

Ware deze voorstelling juist, dan zou, indien er 2×95640 Coulombs door de cel gegaan zijn en er dus 1 gramatoom zink in oplossing is getreden, het warmteeffekt E_c worden voorgesteld door het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en $Hg_2\ SO_4$.

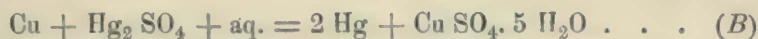
Reeds dadelijk dient er op gewezen te worden, dat onder de gewone omstandigheden waaronder het element gebruikt wordt, d. w. z. beneden 39° het door den stroom gevormde $ZnSO_4$ zich tot $ZnSO_4 . 7\ H_2O$ zal hydrateeren, hetgeen met warmteontwikkeling gepaard gaat. Men zou dan geneigd zijn de vergelijking A te vervangen door:



$$Zn + Hg_2\,SO_4 + aq. = 2\,Hg + Zn\,SO_4 . 7\,H_2O \quad . \; . \; . \quad (A')$$

Doch ook deze voorstelling van den gang van zaken is onvolledig en geeft, zoo men er eene berekening op baseert, geheel verkeerde uitkomsten. Ik wijs hier op de verhandeling van MAC-INTOSH in the Journal of Physical Chemistry, (Vol. 2. p. 185 (1898), die van die verkeerde opvatting uitgaat.

Hij onderzocht een cel van den vorm van het CLARK-element, waarin echter het Zn en $Zn\,SO_4$ door Cu en $Cu\,SO_4$ waren vervangen en neemt als warmteeffect der reactie, die daarin plaats vindt, het verschil der vormingswarmten van $Cu\,SO_4 . 5\ H_2O$ en $Hg_2\,SO_4$ volgens het schema:



$$Cu + Hg_2\,SO_4 + aq. = 2\,Hg + Cu\,SO_4 . 5\,H_2O \quad . \; . \; . \quad (B)$$

Uit de gemeten E.K. 0,3613 Volts dezer cel bij $T = 290°$, en

den temperatuurkoëfficient $\frac{dE}{dT} = - 0{,}0006$ Volts bij die temperatuur berekent hij (aannemende als vormingswarmte van $Cu\,SO_4 . 5\,H_2O$ 201000 kaloriën) de vormingswarmte van $Hg_2\,SO_4$ op 175000 kaloriën. Met behulp van dit cijfer en de vormingswarmte van $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$ (253000 kaloriën) berekent hij, uitgaande van de vergelijking A' de E.K. van het CLARK-element bij 17°,0 op 1.427 Volt, terwijl zij bij 17°,0 door KAHLE = 1.4304 gevonden is.

Wij zullen later zien, dat het groote verschil van 2,6 millivolt op rekening valt te stellen van het onjuiste uitgangspunt der redeneering, die aan de berekening ten grondslag ligt.

4. Ik zal nu in de eerste plaats E_c voor het CLARK-element berekenen met behulp der gegevens die de elektrische metingen van KAHLE, JAEGER, WACHSMUTH, CALLENDAR en BARNES ons leveren. De berekeningen zullen alle worden uitgevoerd voor $T = 291°$, daar de kalorische gegevens van THOMSEN, die wij later zullen gebruiken, voor die temperatuur gelden.

De E.K. van het CLARK-element bij t^o kan volgens KAHLE worden voorgesteld door:

$$E_t = E_{15} - 0{,}00119\ (t-15) - 0{,}000007\ (t-15)^2 \quad . \quad . \quad (2)$$

CALLENDAR en BARNES geven als resultaat hunner metingen :

$$E_t = E_{15} - 0{,}001200\ (t-15) - 0.0000062\ (t-15)^2 \quad . \quad . \quad (3)$$

Uit (2) volgt:

$$\frac{dE}{dt} = - 0{,}00119 - 0{,}0000140\ (t-15) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Uit (3):

$$\frac{dE}{dt} = - 0{,}00120 - 0{,}0000124\ (t-15). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

Verder is de E.K. van het CLARK-element bij 15°,0 C. volgens JAEGER en KAHLE 1,4328 Volt.

Berekenen wij nu bij 18° C. ($T = 291$) den temperatuurkoëfficient volgens ($2a$) en ($3a$) dan vinden wij:

Volgens ($2a$)

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{T=291.} = - 0{,}001232 \text{ Volt.}$$

Volgens (3*a*)

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{T=291} = -\ 0{,}001237 \text{ Volt.}$$

Voor de E.K. van het CLARK-element bij 18° C. ($T = 291$) vinden wij:

$$E_{291} = 1.4291 \text{ Volt.}$$

Voeren wij deze waarden in vergelijking (1) op pag. 720 in en drukken alles in kalorische maat uit, waarbij wij naar de metingen van JAHN [1]) voor 1 Volt-Ampère-Sec. 0,2362 kaloriën in rekening brengen:

$$E_c = 2 \times 40745 = \mathbf{81495} \text{ kaloriën.}$$

5. Berekenen wij nu dit warmteeffekt, uitgaande van de onjuiste vergelijking *A* op pag. 721, dan vinden wij:

$$E_c = \text{Vormingswarmte } Zn\,SO_4 - \text{Vormingswarmte } Hg_2\,SO_4.$$

De vormingswarmte van $Zn\,SO_4$ is door THOMSEN [2]) op 230090 kaloriën bepaald, die van $Hg_2\,SO_4$ eenige jaren geleden door VARET [3]) langs twee geheel verschillende wegen op 175000 kaloriën.

Langs kalorimetrischen weg vinden wij dus

$$E_c = 230090 - 175000 = 55090 \text{ kaloriën}$$

een waarde, die niet minder dan 26000 kaloriën van de elektrisch berekende (81495) verschilt.

Neemt men in aanmerking, zooals MAC-INTOSH deed, dat er $Zn\,SO_4 . 7\,H_2\,O$ gevormd wordt en brengt voor de hydratatiewarmte van $Zn\,SO_4$ tot $Zn\,SO_4 .\ 7\,H_2\,O$ volgens THOMSEN 22690 kaloriën in rekening, dan vindt men:

$$E_c = 252780 - 175000 = 77780 \text{ kaloriën}$$

een cijfer, dat nog zeer belangrijk van het berekende (81495 kal.) afwijkt.

6. Nadat nu is aangetoond, dat de opvattingen, die tot dusverre over de omzettingen in 't CLARK-element heerschten, tot groote

---

[1]). WIED. Ann. 25. S. 49 (1885), Zeitschr. für phys. Chemie 26.385 (1898).

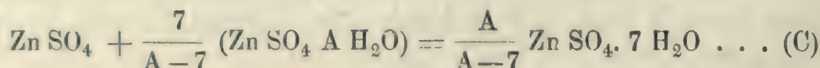
[2]) Thermochem. Untersuchungen III, S. 275 en II S. 245.

[3]). Ann. de chimie et physique, VIII (7) (1896). Zie ook. BERTHELOT, Thermochimie II p. 360 (1897).

afwijkingen leiden, zullen wij nu nagaan, wat er inderdaad in 't element geschiedt, wanneer de stroom gesloten wordt.

Stel, dat er 2 × 96540 Coulombs door de cel zijn gegaan. Dan is er 1 gramatom zink in oplossing gegaan. Dit zal zich met de aequivalente hoeveelheid SO_4 van Hg_2SO_4 tot $ZnSO_4$ verbinden.

Het gevormde $ZnSO_4$ zal nu dadelijk aan de verzadigde oplossing van $ZnSO_4 . 7H_2O$, die zich in 't element bevindt, water onttrekken ten einde daarmede $ZnSO_4 . 7H_2O$ te vormen. Deze wateronttrekking zal plaats vinden volgens de vergelijking:



$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4\,A\,H_2O) = \frac{A}{A-7}ZnSO_4 . 7H_2O \quad . \; . \; . \; (C)$$

Hierin stelt A het aantal molekulen water voor, die zich bij de temperatuur T, waarbij het element zich bevindt, naast 1 molekuul $ZnSO_4$ in de verzadigde oplossing bevinden.

Het gevormde $ZnSO_4 . 7H_2O$ zal in de verzadigde oplossing van het element bezinken en zich bij de daar reeds aanwezige kristallen van $ZnSO_4 . 7H_2O$ voegen.

Het warmteeffekt E_c in de cel is nu gelijk aan het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4 vermeerderd met het warmteeffekt W der omzetting, die in vergelijking (C) is voorgesteld en dat wij in 't algemeen uit thermochemische data kunnen berekenen.

De waarde van A kan ontleend worden aan de oplosbaarheidsbepalingen door CALLENDAR en BARNES [1]) en COHEN [2]) uitgevoerd. Hunne volkomen overeenstemmende resultaten voeren tot de vergelijking:

$$L = 41.80 + 0.522\,t + 0.00496\,t^2$$

waarin L de hoeveelheid $ZnSO_4$ (in grammen) voorstelt, die bij t° in 100 gram water oplossen.

Uit deze vergelijking vindt men bij 18° C. $A = 16.81$ zoodat bij die temperatuur vergelijking (C) den volgenden vorm aanneemt:



$$ZnSO_4 + 0.713\,(ZnSO_4 . 16.81\,H_2O) = 1.713\,ZnSO_4 . 7H_2O \ldots (C^1)$$

Het warmteeffekt, dat deze omzetting begeleidt, kunnen wij vinden door de systemen links en rechts van het gelijkteeken op te lossen

[1]) Proc. Roy. Soc. 62.117.

[2]) Verslag Kon. Akad. v. Wetensch. Dl. VIII, 1900 p. 865.

in water totdat allen de eindkoncentratie Zn SO_4. 400 H_2O gekregen hebben.

Wij vinden nu:

Oploswarmte Zn SO_4 — Zn SO_4. 400 H_2O = + 18430 kaloriën
THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen III, S. 275.

De verdunningswarmte (Zn SO_4. 16,81 H_2O) — Zn SO_4. 400 H_2O berekenen wij als volgt:

Verdunningswarmte Zn SO_4. 20 H_2O — Zn SO_4. 50 H_2O =
+ 318 kaloriën THOMSEN l. c S. 90.

dus verdunningswarmte Zn SO_4. 16,81 H_2O — Zn SO_4. 20 H_2O

$$= \frac{318}{30}(20 - 16.81) = +\ 33.8 \text{ kaloriën.}$$

Daar nu de verdunningswarmte Zn SO_4. 20 H_2O—Zn SO_4. 200 H_2O
= + 390 kaloriën THOMSEN l.c. S. 37

en verdunningswarmte Zn SO_4. 200 H_2O — Zn SO_4. 400 H_2O =
+ 10 kaloriën THOMSEN l. c. S. 91.

is de gezochte verdunningswarmte Zn SO_4. 16,81 H_2O — Zn SO_4. 400 H_2O = 33.8 + 390 + 10 = 433.8 kaloriën.

Verder is de oploswarmte van Zn SO_4. 7 H_2O — Zn SO_4. 400 H_2O
= — 4260 kaloriën THOMSEN, l. c. S. 275

Vergelijking (C^1) geeft nu:

$$W = 18430 + 0.713 \times 433.8 + 1.713 \times 4260 = +\ 26037 \text{ kaloriën.}$$

Het totale warmteeffekt in de cel wordt nu:

$$E_c = (230090 + 26037) - 175000 = \mathbf{81127} \text{ kaloriën}$$

terwijl de berekening op grond der elektrische metingen ons **81495** kaloriën leverde, welke overeenstemming zeer bevredigend is.

Wij kunnen dit resultaat natuurlijk ook op andere wijze uitdrukken en uit de kalorische gegevens den temperatuurkoëfficient bij 18° C. berekenen en dien vergelijken met dien, welken de proef geleverd heeft.

De berekening geeft:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{18^\circ} = -\frac{8006}{291 \times 22782} = -\,\mathbf{0{,}001207} \text{ Volt,}$$

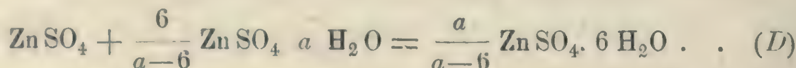
terwijl experimenteel gevonden werd — **0,001235** Volt.

7. Tot dusverre hebben wij alleen het geval besproken, dat wij werkten met de elementen, zooals zij in de praktijk het meest gebruikt

worden, d. w. z. wanneer het zout $Zn\,SO_4.\ 7\,H_2O$ in overmaat op den bodem ligt.

Is het element op hooger temperatuur, boven 39°, het overgangspunt van het zout met zeven molekulen kristalwater, of is het, nadat het boven die temperatuur is geweest, na totale omzetting van het vaste zout weer op lager temperatuur gekomen, dan hebben wij met een element te maken, waarin $Zn\,SO_4.\ 6\,H_2O$ op den bodem ligt [1]).

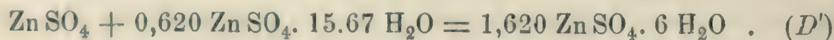
Soortgelijke beschouwingen als boven leiden dan tot de omzettingsvergelijking tijdens stroomdoorgang:



$$Zn\,SO_4 + \frac{6}{a-6}\,Zn\,SO_4\ a\ H_2O = \frac{a}{a-6}\,Zn\,SO_4.\ 6\,H_2O \quad . \quad . \quad (D)$$

Ook voor dit element kunnen wij E_c uit de elektrische metingen van JAEGER berekenen en vergelijken met de waarde van E_c, die men langs kalorimetrischen weg vindt.

Wij zullen de berekening b.v. voor 15° C. uitvoeren. Dan is [2]) $a = 15{,}67$ en vergelijking (D) wordt dan:



$$Zn\,SO_4 + 0{,}620\,Zn\,SO_4.\ 15.67\,H_2O = 1{,}620\,Zn\,SO_4.\ 6\,H_2O \quad . \quad (D')$$

Met THOMSEN's cijfers als vroeger rekenend, vindt men:

$$W = 18430 + 0{,}620 \times 441 + 1{,}620 \times 843 = + 20069 \text{ kaloriën}$$

en voor het totaal warmteeffect in de cel:

$$E_c = (23090 + 20069) - 175000 = \mathbf{75159} \text{ kaloriën.}$$

Volgens de metingen van JAEGER is voor de cel, waarin $Zn\,SO_4.\ 6\,H_2O$ op den bodem ligt:

$$E_t = 1{,}400 - 0{,}00102\,(t-39) - 0{,}000004\,(t-39)^2 \quad . \quad . \quad (4)$$

dus

$$E_{15} = 1{,}4225 \text{ Volts.}$$

Verder volgt uit (4)

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{15^\circ} = -\,0{,}00102 + 48 \times 0{,}000004 = -\,0{,}000828 \text{ Volt}$$

---

[1]) Zie CALLENDAR en BARNES, Proc. Roy. Soc. 62, 117. JAEGER, WIED. Ann. 63, 354. COHEN, Zeitschrift für phys. Chemie 25, 300 (1898). BARNES, Journal of physical Chemistry 4, 1 (1900).

[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Dl. VIII, 1900, pag. 366.

dus

$$E_c = 2\,(1{,}4225 + 288 \times 0{,}000828)\,22782 = \mathbf{75677} \text{ kaloriën}$$

terwijl uit de kalorische bepalingen $E_c = \mathbf{75159}$ kaloriën volgde, een bijna volmaakte overeenstemming.

Resultaten van het onderzoek.

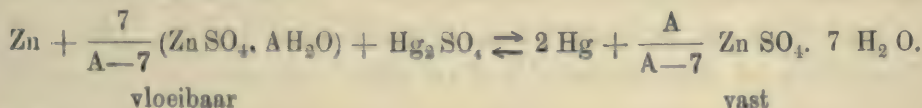
1. De opvattingen, die tot dusverre over het mechanisme der werking der normaalelementen heerschen, zijn onjuist, omdat niet voldoende op de aanwezige phasen der stoffen, die aan omzetting in de elementen deelnemen, gelet is.

2. De voorstelling der werking van het CLARK-normaalelement door de vergelijking:



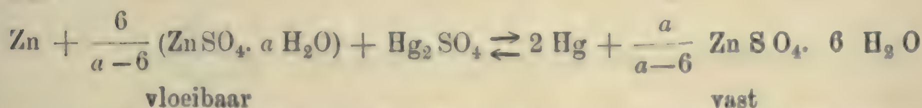
$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + Zn\,SO_4$$

zooals die b.v. door NERNST gegeven wordt, moet worden vervangen door de vergelijkingen:



$$Zn + \frac{7}{A-7}\underset{\textbf{vloeibaar}}{(Zn\,SO_4 .\, A\,H_2O)} + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{A}{A-7}\underset{\textbf{vast}}{Zn\,SO_4 .\; 7\;H_2O.}$$

en



$$Zn + \frac{6}{a-6}\underset{\textbf{vloeibaar}}{(Zn\,SO_4 .\, a\,H_2O)} + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{a}{a-6}\underset{\textbf{vast}}{Zn\,SO_4 .\; 6\;H_2O}$$

waarin A (resp. a) het aantal molekulen water voorstelt, die bij de temperatuur, op welke het element zich bevindt, naast 1 molekuul $Zn\,SO_4$ in de verzadigde oplossing aanwezig zijn.

3. Er is aangetoond, dat de berekeningen op grond der vroegere voorstelling uitgevoerd, tot geheel foutieve resultaten leiden.

4. Volgens de nieuwe vergelijkingen is de grootheid E_c der vergelijking van GIBBS—v. HELMHOLTZ berekend. Voor het CLARK-normaalelement waarin $Zn\,SO_4 .\, 7\,H_2O$ op den bodem ligt, leverde de berekening:

bij 18° C. $E_c = \mathbf{81127}$ kaloriën

terwijl experimenteel gevonden was $E_c = \mathbf{81495}$ kaloriën

of ook: de berekening levert als temperatuurkoëfficient bij 18° C.

— **0,001207** Volt.

terwijl experimenteel gevonden was: — **0,001235** »

Voor het CLARK-element waarin $Zn\,SO_4 .\; 6\,H_2O$ op den bodem ligt, levert de berekening bij 15° C. $E_c = \mathbf{75159}$ kaloriën.

terwijl experimenteel gevonden was $E_c = \mathbf{75677}$ kaloriën.

Op enkele bijzonderheden kom ik in eene volgende verhandeling terug.

Amsterdam, Scheikundig Laboratorium der Universiteit,

April 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt een mededeeling aan van den heer ERNST COHEN: *„Studiën over Inversie.”* (Eerste mededeeling).

1. Eenige jaren geleden (1896) werd door RAÝMAN en ŠULC in een verhandeling over katalytische hydratatie door metalen[1]) meegedeeld, dat wanneer rietsuiker met zeer zuiver water (geleidbaarheid 0.7×10^{-6}) in platina vaten aan temperaturen boven 80° C. wordt blootgesteld, er duidelijke inversie plaats vond en wel met steeds toenemende snelheid, wanneer men den duur der reactie liet toenemen.

Aan hun vrij uitgebreid materiaal ontleen ik de volgende tabel

TABEL I.

Temperatuur 80°.

Tijd (in uren).	Draaiing der oplossing.	k.
0	11°.56	——
8	11 .49	0.00025
14	11 .42	0.00029
26	10 .89	0.00076
36	9 .23	0.00203
48	4 .95	0.00523
58	0 .31	0.01032

In de derde kolom heb ik onder k de snelheidskonstante der reactie berekend volgens de vergelijking:

$$k = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A - x}$$

Hierin is A de aanvangskoncentratie der geinverteerde suikeroplossing en x de koncentratie op het tijdstip t.

Bij die berekening heb ik aangenomen, dat RAÝMAN en ŠULC hunne oplossingen bij 25° C. gepolariseerd hebben. Zij zeggen daaromtrent niets naders, doch uit een opmerking op pag. 488 hunner mededeeling meen ik zulks te mogen opmaken.

Voor de berekening der einddraaiing heb ik gebruik gemaakt van

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie 21. 481 (1896).

de vergelijking van HERZFELD [1]), die aangeeft, dat iedere graad rechtsdraaiing der oorspronkelijke oplossing (0.4266—0.005 t) graden links draaiing geeft bij de temperatuur $t°$.

Ik heb nu in het laboratorium van Prof. SVANTE ARRHENIUS te Stockholm een nader onderzoek ingesteld naar het eigenaardig verschijnsel door RAÝMAN en ŠULC beschreven. Ik stel er prijs op ook op deze plaats den Heer ARRHENIUS mijn hartelijken dank te betuigen voor de groote gastvrijheid mij tijdens mijn verblijf te Stockholm betoond.

In de eerste plaats zal hier de methode van werken behandeld worden benevens het materiaal volgens die methode verkregen, terwijl dan in een volgende mededeeling dit materiaal aan nadere berekening zal worden onderworpen.

2. Maakt men de onderstelling, dat zoowel de rietsuiker zelf als de daaruit bij inversie ontstaande producten, de d-glucose en d-fructose, zuren zijn, dan is het qualitatief verloop bij de proeven van RAÝMAN en ŠULC te verklaren, wanneer men aanneemt, dat de ontstaande invertsuiker een sterker zuur is dan de oorspronkelijk aanwezige rietsuiker.

Het was nu mijn doel in de eerste plaats de juistheid dier onderstelling door de proef te bewijzen. Is zij juist, dan heeft men zich voor te stellen, dat bij de inwerking van zuiver water op rietsuiker twee (sterkere) zuren ontstaan, die naarmate hunne koncentratie tijdens het inversieproces toeneemt, de inversie zelf sneller zullen doen verloopen.

Dat rietsuiker zich als een zuur gedraagt, blijkt uit de onderzoekingen door C. KULLGREN, in ARRHENIUS' laboratorium uitgevoerd. Hij bepaalde den invloed, dien verschillende niet-elektrolyten op de verzeepingssnelheid van aethylacetaat door natron uitoefenen (bij 20°.7 C.).

Zijne resultaten zijn in fig. 1 graphisch voorgesteld. De abscissen stellen de koncentraties der toegevoegde niet-elektrolyten voor, (in

Kurve I heeft betrekking op de proeven met aceton.
„ II „ „ „ „ „ „ aethylalkohol.
„ III „ „ „ „ „ „ methylalkohol.
„ IV „ „ „ „ „ „ glycerine.
„ V „ „ „ „ „ „ rietsuiker.

voluum procenten) de ordinaten de verzeepingssnelheden bij 20°.7 C.

---

[1]) Zie E. O. VON LIPPMANN, die Chemie der Zuckerarten (1895) S. 516.

Uit die voorstelling zien wij dadelijk, dat glycerine en vooral rietsuiker de verzeepingssnelheid enorm verminderen. Nu zijn dit juist lichamen, die, naar men weet, met Na OH zouten vormen, zoo b.v. rietsuiker volgens het schema:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + Na\,OH = C_{12}H_{21}O_{11}Na + H_2O$$

KULLGREN schrijft dan ook den invloed, dien glycerine en rietsuiker uitoefenen, toe aan een chemische omzetting in den bovenbedoelden zin, waarbij het zuurkarakter van de rietsuiker duidelijk blijkt.

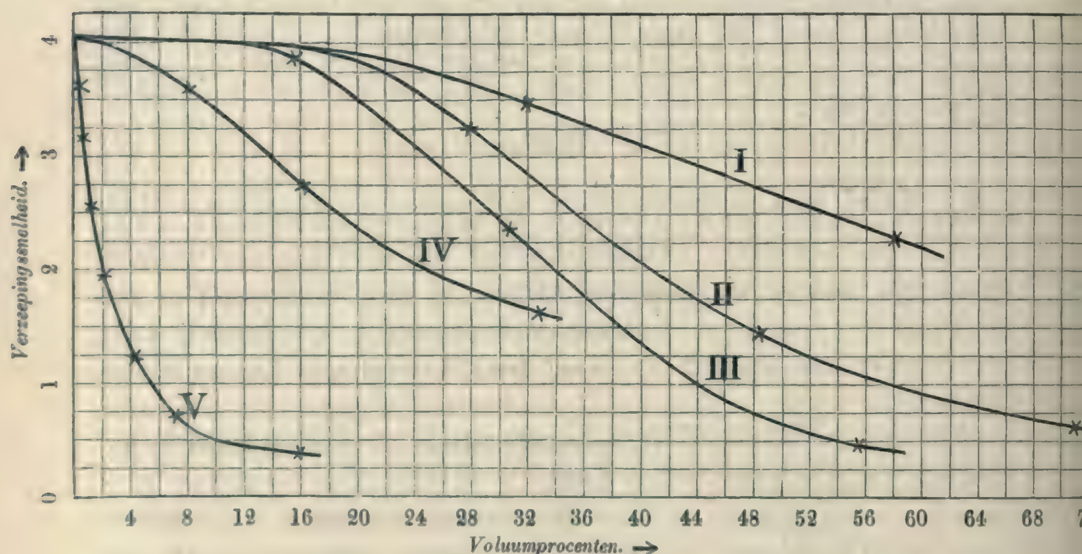


Fig. 1.

Berekent men op grond dier opvatting den invloed, dien de toevoeging van rietsuiker op het elektrisch geleidingsvermogen van ($^1/_{40}$ N.) Na OH oplossingen heeft, dan blijkt er een bevredigende overeenstemming tusschen de berekening en het experiment te bestaan, gelijk de volgende tabel, aan KULLGREN ontleend, doet zien.

TABEL II.

Voluumprocenten rietsuiker.	Relatieve Geleidbaarheid (bij 20°.7 C.) gevonden	berekend.
0	4.04	—
0.533	3.06	3.32
1.058	2.79	2.36
2.11	2.12	2.33
4.20	1.63	1.78
7.00	1.26	1.31
15.87	0.78	0.73

3. Ik heb nu den invloed bestudeerd, dien rietsuiker, invertsuiker, d-glucose, d-fructose en ten slotte manniet op de verzeepingssnelheid van $^1/_{40}$ N. aethylacetaat door $^1/_{40}$ N. Na OH uitoefenen. Als temperatuur der proeven werd 25° gekozen.

Manniet werd ook onderzocht ten einde nogmaals aan te toonen, dat stoffen, bij welke zoutvorming is uitgesloten, een invloed van geheel andere orde uitoefenen, dan die, waarbij zulk een omzetting kan intreden.

Op bekende wijze werden in 100 cc. kolfjes van Jena-glas, die uitgestoomd waren, de verschillende oplossingen bij elkaar gebracht. Steeds was de koncentratie van het aethylacetaat $^1/_{40}$ N., eveneens die van de loog.

In een thermostaat, welks temperatuur minder dan 0,03° schommelde (toluolregulator en sterke roering met behulp van een heeteluchtmotor van HEINRICI) werden de kolfjes opgehangen. Van tijd tot tijd (de gebruikte chronometer gaf $^1/_5$ secunden aan) werden 10 cc. uit de kolfjes gepipetteerd en liet men de vloeistof in getitreerd zuur (10 cc.) uitvloeien. Dan werd later de overmaat aan zuur met $^1/_{40}$ N. Na OH teruggetitreerd, waarbij phenolphtalein als indicator werd gebruikt.

De standaardvloeistoffen werden in groote flesschen onder behoorlijke afsluiting van het koolzuur der lucht bewaard [1]).

De bereiding van koolzuurvrije loog wordt meestal uitgevoerd door natrium onder een klok, waarin zich een bakje met water bevindt, te laten vervloeien. Volgt men deze methode [2]) dan duurt de bereiding van bijv. 1 Liter 1 N. loog vele dagen. Ik heb daarom een eenvoudig toestelletje geconstrueerd, dat veroorlooft in enkele uren 50 gram natrium in oplossing te brengen buiten toetreding der lucht [3]). Het apparaatje kan met de in ieder labo-

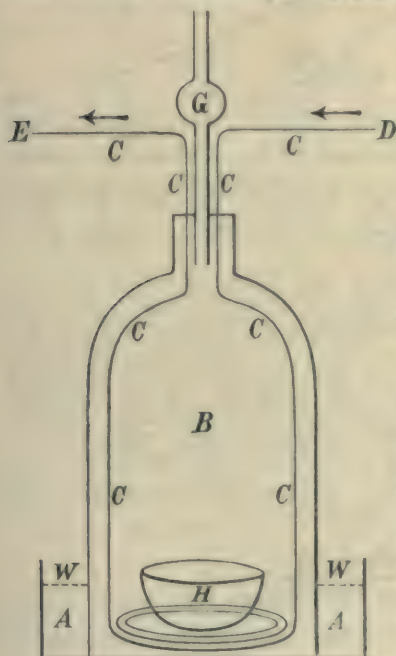


Fig. 2.

---

[1]) Vergelijk SPOHR, Zeitschrift für phys. Chemie 2, S. 194 (1888) waar geschikte inrichtingen beschreven zijn.

[2]) Zie o. a. OSTWALD, Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, S. 281.

[3]) Vergelijk ook ROSENFELD, Journ. für pract. Chemie N. F. 48 (1893) 599.

ratorium aanwezige materialen in elkaar worden gezet (zie fig. 2).

B is een klok (flesch waaruit de bodem verwijderd is), gesloten door een kurk met drie boringen. Door de middelste boring is een buisje *G* met natronkalk gestoken. Door de beide andere boringen treedt een dunne koperen buis in (resp. uit) de klok, die langs de wanden loopt en beneden cirkelvormig opgerold is (3 windingen). In den cirkel plaatst men een zilveren schaal met metallisch natrium, in kleine stukjes gesneden, gevuld. Daarna plaatst men de klok en de schaal in een kristalliseerschaal met eenig water op den bodem, zoodat de onderrand der klok eenige cm. onder water staat.

Uit een kookflesch met veiligheidsbuis leidt men stoom door de koperen buis, welker uiteinde aan de waterluchtpomp is verbonden ten einde kondensatiewater te verwijderen.

Weldra wordt de klok met damp gevuld, de waterstof ontwijkt door de natronkalkbuis en na eenige uren is het natrium geheel vervloeid en in oplossing overgegaan.

Sporen aanwezig koolzuur werden door koken der Na OH oplossing met een weinig $Ba(OH)_2$ verwijderd.

A. *Proeven met rietsuiker.*

4. Beste kristalsuiker werd in water [1]) opgelost, met alkohol van 96 vol. proc. neergeslagen, eerst met aether en daarna in vacuo gedroogd [2]). Het bij deze en latere proeven gebruikte aethylacetaat, afkomstig van MERCK werd twee malen gedistilleerd. Daarna werd er een oplossing $^1/_{10}$ N. van bereid.

Ik onderzocht den invloed van suikeroplossingen van $^1/_5$; $^1/_{10}$; $^1/_{20}$; $^1/_{40}$; $^1/_{80}$ N. op de verzeepingssnelheid. Zij werden bereid uit een standaardoplossing van $^2/_5$ N., die met kamfer werd bewaard ten einde schimmelvorming tegen te gaan. Bij deze en alle verdere proeven werden telkens twee oplossingen geheel onafhankelijk van elkaar bereid, terwijl van iedere oplossing de snelheidskonstante vijf en meermalen werd bepaald. Het gemiddelde van de aldus ontstane twee seriën zullen wij als eindcijfer aannemen.

Bij berekening der konstante (k) werd de koncentratie bij de eerste waarneming als begin-koncentratie beschouwd, zoodat de invloed der aanvankelijke storingen gering wordt. De konstante volgt uit de vergelijking [3]):

---

[1]) Het water dat voor de proeven gebruikt werd, was met bijzondere zorg gedistilleerd en door doorvoering van koolzuurvrije lucht gedurende 6 uren van koolzuur bevrijd.

[2]) Zie E. O. VON LIPPMANN, die Chemie der Zuckerarten (1895), S. 59. S.

[3]) Zie VAN 'T HOFF–COHEN, Studien zur Chemischen Dynamik (1896), S. 13. ARRHENIUS, Zeitschrift für phys. Chemie 1. 112 (1887).

$$k = \frac{C_1 - C_n}{C_1 \, C_n \, (t_n - t_1)}.$$

Alvorens de resultaten te geven, verkregen bij verzeeping van oplossingen, waaraan rietsuiker was toegevoegd, geef ik eerst eenige bepalingen met zuiver waterige oplossingen.

In alle volgende tabellen staat onder t de tijd der verzeeping in minuten, onder C_n de koncentratie der loog (uitgedrukt in $^1/_{40}$ N. NaOH), in de derde kolom de waarde kC_1.

TABEL III.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ NaOH.

Eerste Serie.				Tweede Serie			
t	Cn	kC_1		t	Cn	KC_1	
2	7.29			2	7.20	—	
4	5.82	0.126		4	5.75	0.126	
6	4.90	0.122	k = 6,85	6	4.81	0.124	
8	4.18	0.124		9	3.90	0.121	k = 6,88
10	3.63	0.126		12	3.18	0.126	
12	3.23	0.125		15	2.73	0.123	
gemiddeld		0.125		gemiddeld		0.124	

Wij vinden dus als gemiddelde der beide seriën k = 6,86 bij 25°. Ter vergelijking kunnen wij de cijfers van ARRHENIUS en SPOHR hiernaast plaatsen:

ARRHENIUS [1]) vond bij 24°.7 ($^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. NaOH) 6.45 en 6.59 gem. 6.52
SPOHR [2]) vond bij 25°.0 ($^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. NaOH) 6.51

Het gevonden cijfer 6.86 bij 25°.0 stemt goed overeen met ARRHENIUS' cijfer 6.52 bij 24°.7. Immers 0°.3 temperatuurverschil oefenen reeds een invloed van ± 6 pCt. op de reactiesnelheid uit [3]).

TABEL IV.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. NaOH + $^1/_5$ N. rietsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	Cn	kC_1		t	Cn	kC_1	
10	6.43	—		10	6.45	—	
15	5.51	0.0333		15	5.55	0.0324	
20	4.85	326	k = 2,03	20	4.90	316	k = 1,99
25	4.30	330		25	4.38	315	
35	3.58	318		35	3.53	330	
gemiddeld		0.0327		gemiddeld		0.0321	

[1]) ARRHENIUS, Zeitschrift für phys. Chemie 1. 112 (1887).

[2]) SPOHR, ibid 2. 194 (1888).

[3]) Studien zur chemischen Dynamik S. 129.

TABEL V.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{10}$ N. rietsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	Cn	kC_1		t	Cn	kC_1	
5	6.91	—		5	6.81	—	
10	5.45	0.0535		10	5.40	0.0525	
15	4.47	545	k = 3,14	15	4.45	530	k = 3,10
20	3.81	542		20	3.78	534	
25	3.30	547		25	3.33	522	
	gemiddeld	0.0542			gemiddeld	0.0528	

TABEL VI.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{20}$ N. rietsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	Cn	kC_1		t	Cn	kC_1	
3	7.20	—		6	5.81	—	
7	5.52	0.0760		9	4.90	0.0619	
9	4.91	777		13	4.02	635	k = 4,32
13	4.08	764	k = 4,26	17	3.43	630	
17	3.48	763					
	gemiddeld	0.0766			gemiddeld	0.0628	

TABEL VII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{40}$ N. rietsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	Cn	kC_1		t	Cn	kC_1	
3	6.91	—		3	6.93	—	
6	5.43	0.0908		6	5.48	0.0882	
9	4.48	903	k = 5,22	9	4.50	900	k = 5,15
12	3.82	901		12	3.85	888	
15	3.33	896		15	3.37	880	
	gemiddeld	0.0902			gemiddeld	0.0887	

TABEL VIII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{80}$ N. rietsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
2	7.40	—		2	7.30	—	
4	6.08	0.108	k = 5,84	4	6.00	108	k = 5,92
6	5.12	106		6	5.05	111	
9	4.21	108		12	3.52	107	
12	3.55	108					
	gemiddeld	0.108			gemiddeld	0.108	

B. *Proeven met invertsuiker.*

Er werd een oplossing van $^2/_5$ N. invertsuiker bereid door een oplossing van $^2/_5$ N. rietsuiker met een spoor zuur bij 60° C. te inverteeren.

Daartoe bracht ik de afgewogen hoeveelheid rietsuiker in een maatkolf met weinig water, voegde ± 20 cc. $^1/_{20}$ N. $H\,NO_3$ toe en hield het geheel op 60° gedurende 24 uren. Het zuur werd met natron geneutraliseerd en de oplossing tot aan de streep der kolf met water aangevuld. Door polarisatie overtuigde ik mij er van, dat de inversie volledig was geweest.

Op deze wijze is er slechts weinig $Na\,NO_3$ in de oplossing; men moet de aanwezigheid van zouten vermijden, daar deze volgens SPOHR's onderzoekingen grooten invloed op de verzeepingssnelheid van aethylacetaat door Na OH uitoefenen.

Voor alle zekerheid inverteerde ik een tweede oplossing met een spoor oxaalzuur: de cijfers, die ik later bij de verzeeping kreeg, waren identiek met die, welke de oplossing, die met $H\,NO_3$ geïnverteerd was, leverde. De oplossingen werden dan ook beide bij het verder verzeepingsonderzoek gebruikt.

Een bijkomend verschijnsel, dat eventueel van invloed had kunnen zijn op de proeven, waarbij invertsuiker resp. d-glucose en d-fructose gebruikt werden, heb ik eerst bij invertsuiker nader bestudeerd.

LOBRY DE BRUYN en ALBERDA VAN EKENSTEIN [1]) hebben bij gelegenheid hunner studiën over de inwerking van verdunde alkaliën op koolhydraten gevonden, dat d-glucose en d-fructose reeds door verdunde Na OH-oplossingen omzettingen ondergaan. Daarbij ver-

[1]) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas. 14, 156, 203 (1895).

dwijnt een deel van het toegevoegde Na OH, dat door ontstaande organische zuren wordt gebonden. Bij 63° was die omzetting na korten tijd reeds zeer duidelijk waarneembaar toen $^1/_{50}$ N. Na OH werd gebruikt.

Het was dus zaak te onderzoeken, in hoeverre een dergelijke nevenreactie hier storend kan werken bij 25° C. en gedurende den tijd, dat mijne waarnemingen duurden.

Te dien einde bracht ik in een kolfje bij elkaar: 50 cc. $^2/_5$ N. invertsuikeroplossing, 25 cc. water en 25 cc. $^1/_{10}$ N. Na OH. Dit kolfje werd in de thermostaat op 25°.0 C. gehouden. Van tijd tot tijd werd het alkalititer onderzocht door 10 cc. met $^1/_{40}$ N. zuur te titreeren.

Na 80 minuten waren 0.2 cc. $^1/_{40}$ N. Na OH verbruikt.
„ 250 „ „ 0.3 cc. $^1/_{40}$ N. Na OH verbruikt.
„ 1320 „ „ 1.1 cc. $^1/_{40}$ N. Na OH verbruikt.

Hieruit blijkt, dat de nevenreactie in ons geval, waar de proeven steeds binnen 150 minuten afliepen, geen invloed uitoefent, die het algemeen resultaat kan storen.

TABEL IX.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_5$ N. invertsuiker.

t	C_n	kC_1	
30	7.52	—	
50	6.59	0.00705	
80	5.51	729	k = 0.379
110	4.79	712	
	gemiddeld	0.00715	

TABEL X.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{10}$ N. invertsuiker.

Eerste Serie.

t	C_n	kC_1	
15	7.78	—	
30	6.50	0.0131	
50	5.35	129	k = 0.68
73	4.35	131	
105	3.59	142	
	gemiddeld	0,0133	

Tweede Serie.

t	C_n	kC_1	
15	7.78	—	
30	6.50	0.0131	
50	5.38	127	k = 0.66
75	4.39	128	
105	3 55	132	
	gemiddeld	0.0130	

TABEL XI.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{20}$ N. invertsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
10	7.44	—		10	7.40	—	
20	6.10	0.0219		20	6.05	0.0223	
30	5.20	215	k = 1.15	30	5.13	221	k = 1.18
45	4.28	211		45	4.21	216	
65	3.40	216		65	3.42	212	
	gemiddeld	0.0215			gemiddeld	0.0218	

TABEL XII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{40}$ N. invertsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
5	7.51	—		5	7.50	—	
10	6.32	0.0376		15	5.42	0.0383	
15	5.41	388	K = 2.01	20	4.78	379	K = 2.04
20	4.80	376		30	3.81	387	
30	3.90	370					
	gemiddeld	0.0377			gemiddeld	0.0383	

TABEL XIII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{80}$ N. invertsuiker.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
3	7.60	—		3	7.52	—	
6	6.36	0.0650	k = 3.39	6	6.32	0.0633	
9	5.48	644		9	5.42	645	k = 3.36
12	4.82	641		12	4.80	629	
				17	4.01	625	
	gemiddeld	0.0644			gemiddeld	0.0633	

C. *Proeven met d-glucose.*

Voor deze proeven maakte ik gebruik van een preparaat van MERCK, dat als Traubenzucker, purissimum wasserfrei, in den handel was gebracht. Bij polarisatie en waterbepaling bleek het preparaat echter nog ± 6 pCt. water te bevatten.

Een tweede preparaat, zeer fraai gekristalliseerd, werd mij op zeer welwillende wijze door Prof. RINDELL te Helsingfors afgestaan. Beide preparaten gaven dezelfde cijfers bij de verzeepingsproeven en werden nevens elkaar gebruikt.

TABEL XIV.

$^1/_{40}$ N aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. NaOH + $^1/_5$ N. d-glucose

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
15	7.32	—		15	7.32	—	
30	6.07	0.0137		30	6.02	0.0143	
45	5.13	142		45	5.14	142	
60	4.41	146	k = 0.79	60	4.41	146	k = 0.79
80	3.72	148		80	3.72	148	
110	3.05	147		110	3.05	147	
	gemiddeld	0.0144			gemiddeld	0.0145	

TABEL XV.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. NaOH + $^1/_{10}$ N. d-glucose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
10	7.04	—		10	7.04	—	
20	5.68	0.0239		20	5.68	0.0239	
30	4.70	248	k = 1.36	30	4.70	248	
45	3.83	239		45	3.83	239	k = 1.38
60	3.20	240		60	3.18	242	
75	2.80	233		75	2.70	247	
	gemiddeld	0.0240			gemiddeld	0.0243	

TABEL XVI.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. NaOH + $^1/_{20}$ N. d-glucose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
5	7.39	—		5	7.32	—	
10	6.08	0.0430	k = 2,31	10	6.03	0.0427	
15	5.18	426		15	5.11	432	k = 2,32
20	4.50	428		20	4.48	422	
				25	3.98	419	
				30	3.55	424	
	gemiddeld	0.0428			gemiddeld	0.0425	

TABEL XVII.

$^{1}/_{40}$ N. aethylacetaat + $^{1}/_{40}$ N. NaOH + $^{1}/_{40}$ N. d-glucose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
4	6.96	—		4	6.89	—	
7	5.81	0,0659		7	5.80	0,0626	
10	5.02	644	k = 3,72	10	4.99	634	k = 3,66
13	4.40	646		13	4.40	628	
17	3.80	639		17	3.78	633	
	gemiddeld	0.0647			gemiddeld	0,0630	

TABEL XVIII.

$^{1}/_{40}$ N. aethylacetaat + $^{1}/_{40}$ N. NaOH + $^{1}/_{80}$ N. d-glucose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
3	7.02	—		3	6.92	—	
6	5.60	0.0845		6	5.52	0.0845	
9	4.61	871	k = 4.79	12	3.98	818	k = 4.79
12	4.50	839		15	3.47	828	
15	3.53	824		18	3.10	821	
18	3.13	828					
	gemiddeld	0.0841			gemiddeld	0.0828	

D. *Proeven met d-Fructose.*

Twee preparaten van dit lichaam waren in mijn bezit. Een geringe hoeveelheid gekristalliseerde d-fructose afkomstig van MERCK te Darmstadt en een grootere hoeveelheid, die de Heer ALBERDA VAN EKENSTEIN, Directeur van 's Rijks Suikerlaboratorium te Amsterdam, zoo vriendelijk was geweest voor mij te doen bereiden en omkristalliseeren. Ik wil niet nalaten den Heer ALBERDA ook hier mijn bizonderen dank te betuigen voor de groote welwillendheid waarmee hij mij dit kostbare preparaat heeft afgestaan. Alleen daardoor is het mij mogelijk geweest de proeven met d-fructose op eenigszins grootere schaal uit te voeren.

Beide preparaten gaven dezelfde cijfers, gelijk uit de tabellen zal blijken.

TABEL XIX.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_5$ N. d-fructose.

Eerste Serie (Preparaat van den Heer ALBERDA.)				Tweede Serie (Preparaat v. MERCK.)			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
30	6.73	—		30	6.60	—	
45	5.82	0.0104		45	5.80	0.0092	
60	5.21	097	k = **0,59**	60	5.10	98	k = **0,59**
80	4.52	098		80	4.40	100	
111	3.73	099		110	3.63	102	
145	3.07	104		145	3.03	102	
	gemiddeld	0.0100			gemiddeld	0.00988	

TABEL XX.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{10}$ N. d-fructose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
11	7.48	—		10	7.53	—	
20	6.38	0.0191		20	6.38	0.0180	
30	5.49	190	k = **1,03**	33	5.44	192	k = **1,01**
45	4.51	193		45	4.50	192	
60	3.85	192		60	3.82	194	
80	3.22	191		80	3.15	198	
				100	2.76	192	
	gemiddeld	0.0192			gemiddeld	0.0191	

TABEL XXI.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{20}$ N. d-fructose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
5	7.68	—		5	7.60	—	
10	6.50	0.0363		10	6.39	0.0378	
15	5.64	363	k = **1.89**	15	5.60	357	
20	4.92	373		20	4.90	367	k = **1.87**
	gemiddeld	0.0363 [1])		30	4.10	341	
				40	3.42	349	
				50	3.00	340	
					gemiddeld	0.0355	

[1]) Daar ik in mijn aanteekeningen vind opgemerkt, dat 't cijfer 4.92 bepaald te klein is, heb ik de waarde 0.0373 bij de berekening van het gemiddelde niet in aanmerking genomen.

TABEL XXII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{40}$ N. d-fructose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
4	7.21	—		4	7.20	—	
8	5.90	0.0555		8	5.90	0.0550	
12	5.00	552		12	4.99	553	
16	4.38	538	k = 3.02	16	4.33	552	k = 3.05
20	3.87	539		20	3.82	553	
24	3.46	541			gemiddeld	0.0552	
28	3.13	544					
	gemiddeld	0.0545					

TABEL XXIII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{80}$ N. d-fructose.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
3	7.12	—		3	7.12	—	
9	4.87	0.0770		9	4.87	0.0770	
12	4.22	763	k = 4,29	12	4.25	750	k = 4,24
15	3.71	766		15	3.71	766	
20	3.11	758		20	3.11	758	
25	2.65	766		25	2.71	739	
	gemiddeld	0.0764			gemiddeld	0.0756	

E. *Proeven met Manniet.*

Het gebruikte preparaat, afkomstig van KAHLBAUM, werd scherp gedroogd en daarna voor de oplossingen gebruikt.

TABEL XXIV.

$^1/_{40}$ aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_5$ N. manniet.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C	kC_1		t	C_n	kC_1	
3	7.23	—		3	7.19	—	
9	4.68	0.0907	k = 5,13	6	5.61	0.0938	
12	3.92	938		9	4.60	938	k = 5,20
17	3.12	940		12	3.90	937	
				17	3.11	937	
	gemiddeld	0.0928			gemiddeld	0.0938	

TABEL XXV.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{10}$ N. manniet.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_t		t	C_n	kC_t	
2	7.53	—		2	7.49	—	
4	6.19	0.109		4	6.17	0.107	
6	5.21	111	k = 5,83	6	5.20	110	k = 5,87
8	4.50	112		8	4.52	109	
11	3.80	109		11	3.70	113	
	gemiddeld	0.110			gemiddeld	0.110	

TABEL XXVI.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{20}$ N. manniet.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_t		t	C_n	kC_t	
2	7.32	—		2	7.30	—	
4	6.01	0.109		4	5.97	0.111	
6	5.01	115	k = 6,17	6	4.99	115	k = 6,19
8	4.33	115		8	4.31	115	
10	3.80	115		10	3.81	111	
	gemiddeld	0.113			gemiddeld	0.113	

TABEL XXVII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{40}$ N. manniet.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_t		t	C_n	kC_t	
2	7.20	—		2	7.23	—	
4	5.84	0.116		4	5.84	0.119	
6	4.98	111	k = 6,33	6	4.98	112	k = 6,47
8	4.22	117		8	4.23	118	
10	3.76	114		10	3.71	118	
	gemiddeld	0.114			gemiddeld	0.117	

TABEL XXVIII.

$^1/_{40}$ N. aethylacetaat + $^1/_{40}$ N. Na OH + $^1/_{80}$ N. manniet.

Eerste Serie.				Tweede Serie.			
t	C_n	kC_t		t	C_n	kC_t	
2	7.20	—		2	7.12	—	
4	5.79	0.121		4	5.75	0.119	
6	4.80	124	k = 6.88	6	4.80	120	k = 6.74
8	4.10	126		10	3.60	122	
10	3.62	124					
	gemiddeld	0.124			gemiddeld	0.120	

Overzicht der verkregen Resultaten.

Nemen wij het gemiddelde der cijfers, in bovenstaande tabellen verkregen, als eindcijfer, dan ontstaat het volgende overzicht:

TABEL XXIX.

Verzeepingssnelheid van 1/40 N. aethylacetaat + 1/40 N. Na OH bij 25°.0 C.

In:	1/5 N.	1/10 N.	1/20 N.	1/40 N.	1/80 N.	
Water						6.86
Rietsuiker	2.01	3.12	4.29	5.19	5.88	
Invertsuiker	0.38	0.67	1.17	2.03	3.38	
d-Glucose	0.79	1.37	2.32	3.69	4.79	
d-Fructose	0.59	1.02	1.88	3.04	4.27	
Manniet	5.17	5.85	6.18	6.40	6.81	

Fig. 3 geeft een graphische voorstelling der resultaten; de abscissen stellen koncentraties, de ordinaten snelheden voor [1]).

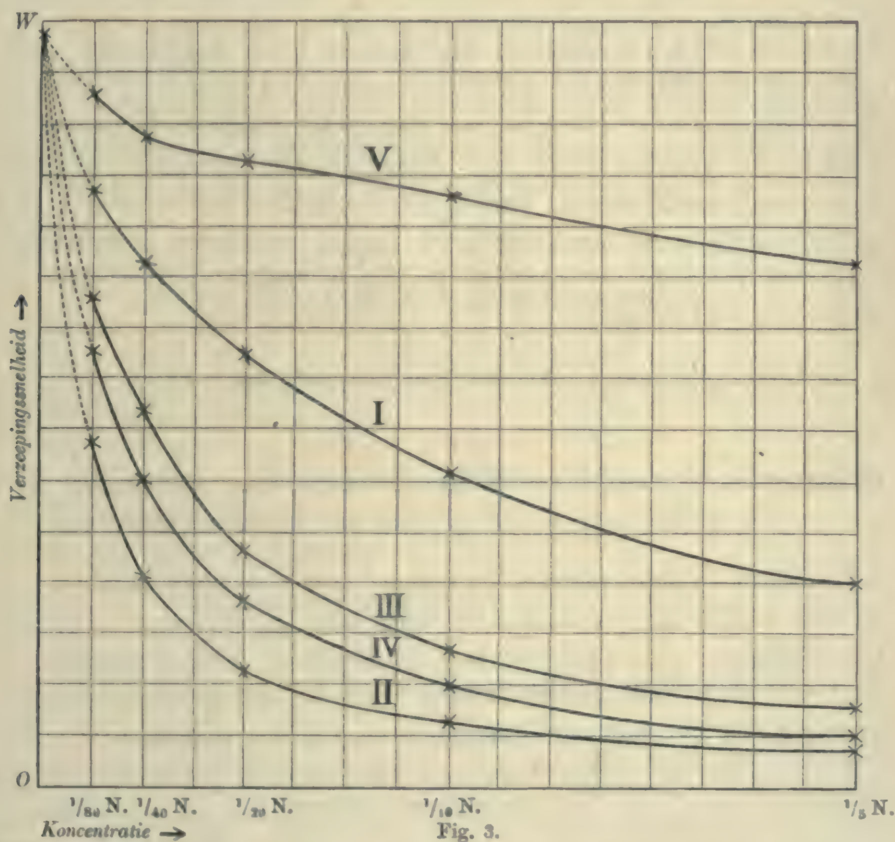


Fig. 3.

[1]) Men lette er op, dat in fig. 1, die KULLGREN's resultaten geeft, de abscissen volumprocenten voorstellen, terwijl hier met normaliteiten is gerekend. Bij KULLGREN zou die voorstelling, in verband met de groote koncentraties van verschillende der door hem gebruikte niet-elektrolyten met het oog op de te gebruiken schaal moeilijkheden opgeleverd hebben.

Kurve I heeft betrekking op rietsuiker.
Kurve II „ „ „ invertsuiker.
Kurve III „ „ „ d-glucose
Kurve VI „ „ „ d-fructose.
Kurve V „ „ „ manniet.
Deze kurven moeten elkaar natuurlijk in één punt (W) snijden.

Een blik op deze figuur doet reeds dadelijk zien, dat de verzeepingssnelheid door rietsuiker belangrijk wordt vertraagd; door invertsuiker nog veel sterker. Belangrijk is het resultaat, dat de invloed, dien d-glucose en d-fructose uitoefenen, verschillend is en wel in dien zin, dat d-fructose de omzetting in veel hooger mate vertraagt dan d-glucose.

Manniet daarentegen heeft zelfs in de sterkste oplossingen slechts geringen invloed en gedraagt zich dus als aethyl- en methylalkohol en aceton.

In verband met hetgeen in den aanvang over KULLGREN's onderzoekingen is gezegd, zien wij, dat rietsuiker, d-glucose en d-fructose en invertsuiker zich als zuren gedragen. Invertsuiker is sterker dan rietsuiker, d-fructose sterker dan d-glucose. Het merkwaardig gedrag van rietsuikeroplossingen zooals dit door RAÝMAN en ŠULC werd waargenomen, is na deze resultaten licht te verklaren. (zie pag. 728).

In een volgende verhandeling zal ik de verkregen resultaten aan berekening onderwerpen.

Stockholm, Physisch Lab. der Universiteit, Aug. 1899.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan: „*De stelling van* JOACHIMSTHAL *bij de normaalkrommen*."

De cirkel gaande door de voetpunten der drie normalen, die men uit een willekeurig punt van het vlak eener parabool op deze kromme kan neerlaten, gaat door den top der kromme. Anders gezegd:

„De cirkels van JOACHIMSTHAL, die bij een parabool optreden, „vormen een net met een basispunt, de top der parabool."

En de verwantschap tusschen het punt P, waardoor de drie normalen gaan, en het middelpunt M van den overeenkomstigen cirkel van JOACHIMSTHAL kan als volgt worden uitgedrukt:

„Doorloopt P het puntenveld, waarvan het vlak der parabool de „drager is, dan brengt M in hetzelfde vlak een hiermee affien „verwant puntenveld voort."

We willen thans onderzoeken in hoever deze stellingen op de

normaalkromme N_n^n van de ruimte S_n met n afmetingen kunnen worden uitgebreid en beginnen dit onderzoek met het eenvoudige geval $n=3$ der ruimte-parabool.

1. *De bollen van* JOACHIMSTHAL *bij de ruimte-parabool.* — Is de ruimte-parabool voorgesteld door de vergelijkingen

$$x=t, \qquad y=t^2, \qquad z=t^3,$$

dan is

$$3t^5+2t^3-3zt^2+(1-2y)t-x=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

de vergelijking van het normaalvlak in het punt t. Wijl deze vergelijking in t van den vijfden graad is, gaan er door een willekeurig gegeven punt P vijf normaalvlakken; de voetpunten dezer normaalvlakken noemen we „conormale punten" der kromme. Deze conormale punten, vormen op de kromme een involutie van den vijfden graad met drie afmetingen; want als men drie punten van zulk een vijftal willekeurig aanneemt, is het punt P der ruimte, waardoor de vijf normaalvlakken gaan moeten, en dus ook het aanvullend paar voetpunten ondubbelzinnig bepaald. Dus moeten er tusschen de parameterwaarden t van vijf conormale punten twee betrekkingen bestaan. Stelt in het algemeen $\sum_{k,l} m$ de som der producten l aan l van k grootheden m voor, dan volgt uit (1) trouwens onmiddellijk

$$\sum_{5,1} t=0, \qquad 3\sum_{5,2} t=2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Aan den anderen kant zijn de zes snijpunten van de gegeven kromme met den bol

$$(x-p)^2+(y-q)^2+(z-r)^2-s^2=0$$

bepaald door de vergelijking

$$(t-p)^2+(t^2-q)^2+(t^3-r)^2-s^2=0$$

of

$$t^6+t^4-2rt^3+(1-2q)t^2-2pt+p^2+q^2+r^2-s^2=0 \quad . \quad (3)$$

Deze „conspherische punten" vormen op de ruimte-parabool een involutie van den zesden graad met vier afmetingen; want als men vier der zes snijpunten aanneemt, is de bol bepaald en met deze het aanvullend paar snijpunten. Uit (3) volgt dan ook dadelijk dat zes conspherische punten door de twee betrekkingen

$$\sum_{6,1} t=0, \qquad \sum_{6,2} t=1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

tusschen hun parameterwaarden samenhangen.

We bewijzen nu de volgende stellingen:

„De bollen bepaald door de viertallen van punten der ruimte-„parabool, die met een gegeven punt t_1 conormaal zijn, snijden deze „kromme nog in twee vaste punten, die door de vergelijking

$$3t^2 - 3t_1 t + 1 = 0$$

„bepaald zijn: zij vormen dus een net, waarvan deze beide punten de „basispunten zijn. En als het punt t_1 de kromme doorloopt, brengen „deze basispunten op haar een kwadratische involutie van één „afmeting voort, waarvan de punten $\pm \frac{1}{3}\sqrt{3}$ de dubbelpunten zijn."

Zijn $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ vier met t_1 conormale punten, dan gelden volgens (2) de betrekkingen

$$\sum_{4,1} \tau + t_1 = 0, \qquad \sum_{4,2} \tau + t_1 \sum_{4,1} \tau = \frac{2}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Zijn $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ vier met t_2, t_3 conspherische punten, dan is volgens (4)

$$\sum_{4,1} \tau + t_2 + t_3 = 0, \qquad \sum_{4,2} \tau + (t_2 + t_3) \sum_{4,1} \tau + t_2 t_3 = 1 \quad . \quad (6)$$

Dus volgt uit (5) en (6) onmiddellijk:

$$t_2 + t_3 = t_1, \qquad t_2 t_3 = \frac{1}{3} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarmee het gestelde bewezen is. Immers de op de aangegeven wijs bij het punt t_1 behoorende bollen, die we de bollen van JOACHIMSTHAL van dit punt noemen, gaan door twee vaste punten t_2, t_3 en zij vormen een tweevoudig oneindige verzameling, wijl men naast t_1 nog twee der vier punten τ willekeurig aannemen kan.

2. *De affien-verwante puntenvelden (P) en (M).* Als het punt P, waardoor de vijf normaalvlakken gaan, het normaalvlak van het punt t_1 doorloopt en t_1 dus, als boven werd aangenomen, steeds een der vijf conormale punten is, dan beweegt het middelpunt M van den door de vier andere punten gaanden bol van JOACHIMSTHAL zich in het vlak, dat den afstand der bij t_1 behoorende punten t_2, t_3 loodrecht middendoor deelt. Duiden we het eerste vlak door π, het tweede vlak door μ aan, dan geldt de stelling:

„De puntenvelden (P) en (M) in de met elkaar overeenkomende „vlakken π en μ zijn affienverwant".

Uit (3) volgt

$$2x_m = \sum_{6,5} t, \qquad 1-2y_m = \sum_{6,4} t, \qquad 2z_m = \sum_{6,3} t,$$

waarbij de sommen op zes conspherische punten slaan. Komen t_2, t_3 onder deze voor en noemen we de andere weer τ_1, τ_2, τ_3, τ_4, dan is

$$\left.\begin{aligned} 2x_m &= t_2 t_3 \sum_{4,3} \tau + (t_2+t_3) \sum_{4,4} \tau \\ 1-2y_m &= t_2 t_3 \sum_{4,2} \tau + (t_2+t_3) \sum_{4,3} \tau + \sum_{4,4} \tau \\ 2z_m &= t_2 t_3 \sum_{4,1} \tau + (t_2+t_3) \sum_{4,2} \tau + \sum_{4,3} \tau \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (8)$$

Verder hebben we, als t_1 conormaal is met τ_1, τ_2, τ_3, τ_4, volgens (1)

$$\left.\begin{aligned} t_1 + \sum_{4,1} \tau &= 0 \\ t_1 \sum_{4,1} \tau + \sum_{4,2} \tau &= \frac{2}{3} \\ t_1 \sum_{4,2} \tau + \sum_{4,3} \tau &= z_p \\ t_1 \sum_{4,3} \tau + \sum_{4,4} \tau &= \frac{1}{3}(1-2y_p) \\ t_1 \sum_{4,4} \tau &= \frac{1}{3} x_p \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

In verband met (7) vindt men door eliminatie der grootheden $\Sigma\tau$ dus de betrekkingen

$$\left.\begin{aligned} 18x_m &= 3(x_p + z_p) - 3t_1^2 - 2t_1 \\ 18y_m &= 6y_p + 3t_1^2 + 4 \\ 6z_m &= 3z_p - t_1 \end{aligned}\right\}, \quad . \; . \; . \; . \quad (10)$$

die het beweerde bewijzen.

De beide puntenvelden (P) en (M) zijn echter niet perspectief gelegen. Want van de snijlijn der vlakken π en μ komt geen punt met zich zelf overeen. Immers, de voorwaarden $x_p = x_m$, $y_p = y_m$, $z_p = z_m$ geven

$$x = -\frac{t_1(3t_1^2+1)}{15}, \quad y = \frac{3t_1^2+4}{12}, \quad z = \frac{t_1}{3}$$

en dit punt ligt niet in het normaalvlak van t_1. Dus vormen de verbindingslijnen PM der overeenkomstige punten P en M van π en μ een congruentie (3, 1).

3. *Verwantschap der ruimtestelsels* (P) *en* (M). Met een willekeurig aangenomen punt P komen vijf punten M overeen. Want als P gegeven is, zijn de conormale punten, wier normaalvlakken in P samenkomen, gegeven en nu kan men elk dezer vijf punten als het boven gegeven gedacht punt t_1 beschouwen.

Om te onderzoeken, hoeveel punten P met een willekeurig aangenomen punt M overeenkomen, stellen we de vergelijking op van het vlak μ, dat bij het normaalvlak π van het punt t_1 behoort. Wijl μ den afstand der punten t_2, t_3 loodrecht middendoor deelt, is het voorgesteld door de vergelijking

$$(x-t_2)^2 + (y-t_2^2)^2 + (z-t_2^3)^2 = (x-t_3)^2 + (y-t_3^2)^2 + (z-t_3^3)^2,$$

die zich, in verband met (7), herleidt tot

$$3t_1^5 - t_1^3 - 6\,z\,t_1^2 + 2\,(1-3\,y)\,t_1 + 2\,(z-3\,x) = 0 \quad . \quad (11)$$

Wijl deze vergelijking in t_1 tot den vijfden graad opklimt, is een willekeurig gegeven punt M middelpunt van vijf bollen van JOACHIMSTHAL en komt dus met dit punt M een vijftal punten P overeen. We vinden dus:

„De verwantschap der ruimtestelsels (P) en (M) is een verwant-„schap (5, 5)."

Hoewel het niet moeielijk zou vallen door middel van de vergelijkingen (10) het complex der verbindingslijnen PM te onderzoeken, laten we dit, om niet te wijdloopig te worden, liever achterwege.

4. *Cyklographische afbeelding der bollen van* JOACHIMSTHAL. Willen we FIEDLER's cyklographische afbeelding van in een vlak gelegen cirkels op bollen in de ruimte uitbreiden, dan moeten we aannemen, dat de driedimensionale ruimte, die de bollen bevat, deel uitmaakt van een ruimte S_4 met vier afmetingen. We beelden dan een in S_3 gelegen bol, die M tot middelpunt en ϱ tot straal heeft, in S_4 af door de twee punten M_1, M_2, die men verkrijgt door op de loodlijn in M op S_3 van M af naar weerskanten een stuk $M M_1 = M M_2 = \varrho$ af te zetten.

We onderzoeken nu eerst, wat de afbeelding is van het net der bollen van JOACHIMSTHAL, die door de punten t_2, t_3 der ruimte-parabool gaan. Wordt de ordinaat in de richting loodrecht op S_3 door w aangewezen, dan zullen de vergelijkingen

$$\left.\begin{array}{r}(x - t_2)^2 + (y - t_2^2)^2 + (z - t_2^3)^2 = w^2 \\ (x - t_3)^2 + (y - t_3^2) + (z - t_3^3)^2 = w^2\end{array}\right\} \quad . \; . \; . \quad (12)$$

de beide kwadratische hyperkegels aangeven, die achtereenvolgens de afbeeldingen vormen van alle bollen door t_2 en alle bollen door t_3. Door deze vergelijkingen van elkaar af te trekken vindt men, dat de doorsnee dier beide hyperkegels gelegen is in de driedimensionale ruimte, die volgens het vlak (11) loodrecht op de ruimte S_3 staat. Dus is de met het net der bollen van JOACHIMSTHAL overeenkomende meetkundige plaats van puntenparen M_1, M_2 als de doorsnee van een hyperkegel van omwenteling met een driedimensionale ruimte evenwijdig aan de as van den hyperkegel een tweebladige omwentelingshyperboloïde en wel de gelijkzijdige.

Overgaande tot de bepaling der gebogen ruimte, die de afbeeldende puntenparen van het geheel der bollen van JOACHIMSTHAL bevat, hebben we met een enkelvoudig oneindig aantal gelijkzijdige omwentelingshyperboloïden met twee bladen te doen. Om den graad dier gebogen ruimte te vinden behoeven we slechts op te merken, dat het punt gemeen aan alle loodlijnen op S_3 niet tot de meetkundige plaats behoort en het aantal punten dier gebogen ruimte gelegen op een bepaalde dier loodlijnen dus het dubbel is van het aantal der vlakken (11) gaande door het punt M, waar die loodlijn S_3 ontmoet. Wijl dit aantal vijf is, is de gezochte gebogen ruimte van den tienden graad.

Het is niet moeielijk de vergelijking der meetkundige plaats af te leiden; we hebben daartoe slechts t_2 en t_3 te elimineeren uit de beide vergelijkingen (12) en $t_2 \, t_3 = \frac{1}{3}$. We brengen daartoe de vergelijkingen (12) in den vorm

$$\left.\begin{array}{r}T_2 \equiv t_2^6 + t_2^4 - 2\,x\,t_2^3 + (1 - 2\,y)\,t_2^2 - 2\,z\,t_2 + v^2 = 0 \\ T_3 \equiv t_3^6 + t_3^4 - 2\,x\,t_3^3 + (1 - 2\,y)\,t_3^2 - 2\,z\,t_3 + v^2 = 0\end{array}\right\},$$

waarbij v^2 voor $x^2 + y^2 + z^2 - w^2$ geschreven is. Herleiden we nu $t_3^3\,T_2 - t_2^3\,T_3 = 0$ en $t_3^2\,T_2 - t_2^2\,T_3 = 0$ met behulp van de betrekking $3\,t_2\,t_3 = 1$, dan vinden we in t_1 als onbekende

$$\left.\begin{array}{r}3\,(1 - 27\,v^2)\,t_1^2 + 54\,z\,t_1 + 27\,v^2 + 18\,y - 7 = 0 \\ 3\,t_1^3 + \;(1 - 27\,v^2)\,t_1 + 6\,(3\,z - x) = 0\end{array}\right\}$$

en dus na eliminatie van t_1 de vergelijking

$$\begin{vmatrix} 3(1-27\,v^2), & 54\,z, & 27\,v^2+18\,y-7, & 0, & 0 \\ 0, & 3(1-27\,v^2), & 54\,z, & 27\,v^2+18\,y-7, & 0 \\ 0, & 0, & 3\,(1-27\,v^2), & 54\,z, & 27\,v^2+18\,y-7 \\ 3, & 0, & 1-27\,v^2, & 6\,(3\,z-x), & 0 \\ 0, & 3, & 0, & 1-27v^2, & 6\,(3\,z-x) \end{vmatrix} = 0,$$

welke vergelijking werkelijk van den tienden graad is. Want ontwikkeling geeft

$$3^{15}\,v^{10} + \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; - 2^6.7 = 0.$$

Van de gevonden gebogen ruimte is de bol, volgens welke de hyperkegel $v_2 \equiv x_2 + y_2 + z_2 - w_2 = 0$ de ruimte in het oneindige snijdt, een vijfvoudig oppervlak, enz.

In het voorbijgaan merken we nog op, dat het vlak (11) het ontwikkelbaar oppervlak omhult, waarvan de rationale ruimtekromme van den vijfden graad, voorgesteld door de vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned} 6\,x &= t\,(18\,t^4 + 9\,t^2 - 1) \\ 2\,(1-3y) &= 3\,t^2\,(15\,t^2 - 1) \\ 2\,z &= t\,(10\,t^2 - 1) \end{aligned}\right\},$$

de keerkromme is; zoo als uit den gemeenschappelijken factor $30\,t^2-1$ van de afgeleiden van x, y, z naar t volgt, heeft deze kromme twee bestaanbare keerpunten, enz.

5 *De normaalkromme* N_n^n *van* S_n. Stellen we de kromme N_n^n voor door de vergelijkingen

$$x_i = t^i, \quad (i = 1, 2, \;.\;.\;.\;.\;.\; n),$$

dan worden langs geheel overeenkomstigen weg de volgende stellingen bewezen:

„De hyperspheren H_{n-1} met $n-1$ afmetingen bepaald door de „$n+1$-tallen van punten der kromme N_n^n, die met $n-2$ gegeven „punten $t_1, t_2, \ldots\ldots t_{n-2}$ dier kromme conormaal zijn, snijden de „kromme nog in $n-1$ vaste punten $s_1, s_2, \ldots s_{n-1}$ en vormen dus „een net, waarvan de hyperspheer H_{n-3}, die door deze $n-1$ punten „bepaald wordt, de basis uitmaakt. En als het stelsel der $n-2$ „gegeven punten de kromme N_n^n doorloopt, bepalen de $n-1$-tallen

„van punten s op N_n^n een involutie van den $n-1^{sten}$ graad met $n-2$ „afmetingen."

„Als het punt P het vlak π doorloopt, dat gemeen is aan de „normaalruimten van de $n-2$ gegeven punten $t_1, t_2, \ldots t_{n-2}$, „doorloopt het middelpunt M van de overeenkomstige hyperspheer „van JOACHIMSTHAL het vlak μ, dat de meetkundige plaats is van „de punten, die even ver verwijderd zijn van de $n-1$ punten s, „welke op de aangegeven wijs van de $n-2$ gegeven punten t afhangen; „daarbij doorloopen P en M in de vlakken π en μ affien verwante „puntenvelden (P) en (M)."

„Tusschen de ruimtestelsels (P) en (M) met n afmetingen bestaat „een verwantschap $(2n-1, 2n-1)$."

„De cyklographische afbeelding van het totaal der hypersphèren „van JOACHIMSTHAL eischt, dat men de gegeven ruimte S_n onder„stelle te liggen in een S_{n+1}; zij voert tot een in deze S_{n+1} gelegen „gebogen ruimte van den $2(2n-1)^{sten}$ graad met n afmetingen als „meetkundige plaats van de paren der beeldpunten, enz."

We gelooven met deze algemeene aanwijzingen te kunnen volstaan; alleen merken we nog op, dat de coëfficiënten van de vergelijking, die de $n-1$ vaste punten s bepaalt, op eenvoudige wijs met de symmetrische functies $\sum\limits_{n-2,\,k} t$ der $n-2$ willekeurig aangenomen punten t samenhangen.

Natuurkunde — De Heer V. A. JULIUS biedt de dissertatie aan van den Heer D. P. MOLL: „*Het beginsel van* HUYGENS" en licht deze mondeling toe.

De Voorzitter brengt in herinnering dat volgens de bepalingen van het Buitenzorg-Fonds in de eerstvolgende weken de oproeping zal moeten geschieden voor personen, die voor een bezoek aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg in aanmerking wenschen te komen.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer VAN BEMMELEN: „Die Absorption" 4[te] und 5[te] Abhandlung en „Ueber das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren". (Sonderabdrücke aus Zeitschrift für anorganische Chemie.)

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(25 Mei 1900.)

REGISTER.